

# KOLLOID-CHEMIE

von

THE SVEDBERG

Vom Verfasser durchgesehene und erweiterte Ausgabe

übersetzt von

Dr. FINKELSTEIN

Mit 132 Abbildungen und 3 Tafeln



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG  
1925



## Vorwort.

Dieser Monographie liegt eine Vorlesungsreihe zugrunde, die der Verfasser im Frühjahr und Sommer 1923 an der Universität Wisconsin abgehalten hat. Die Darstellung folgt im wesentlichen der stenographischen Nachschrift dieser Vorträge. Vorliegende deutsche Ausgabe ist indessen mit einer Reihe Ergänzungen versehen, die hauptsächlich den eigenen Arbeiten des Verfassers und denen seiner Mitarbeiter entnommen sind. So werden neue Methoden beschrieben, um die Diffusion in hochdispersen Systemen, insbesondere Eiweißlösungen, zu messen. Messungen von Kataphorese und Hydratation sind hinzugekommen, neue Untersuchungen der elektrischen Kolloidsynthese mittels des Hochfrequenztransformators sind aufgenommen worden, ferner auch neue Versuche, die grundsätzlichen Fragen des photographischen Prozesses zu klären. Endlich ist der vielleicht wichtigste Zusatz die Beschreibung der Ultrazentrifuge, eines Apparates, der gestattet, die Teilchengröße hochdisperser Kolloide zu bestimmen.

Die Darstellung soll einen allgemeinen Überblick über die Kolloidchemie geben. Der Verfasser bekennt sich schuldig, den Gegenstand mit einer gewissen Einseitigkeit behandelt zu haben. Eine große Menge mehr qualitativen Materials ist weggeblieben und statt dessen sind die quantitativen Untersuchungen in größerer Breite behandelt worden. Besondere Beachtung haben neuere Fortschritte der kolloidchemischen Versuchstechnik gefunden. Es ist die feste Überzeugung des Verfassers, daß wirkliche Fortschritte der Kolloidchemie nicht eher zu erwarten sind, als bis genaue, für Kolloide besonders geeignete Meßmethoden ausgearbeitet sind. Eine zweite und vielleicht weniger verzeihliche Einseitigkeit ist die allzugroße Breite, in der Verfasser die Untersuchungen aus seinem eignen Laboratorium in Upsala beschrieben hat. Zur Entschuldigung mag gesagt werden, daß es in einer noch so unentwickelten Wissenschaft, wie es die Kolloidchemie ist, vielleicht das Richtige ist, hauptsächlich solche Erscheinungen darzustellen, die der Verfasser aus eigener Erfahrung kennt.

Es ist dem Verfasser endlich eine angenehme Pflicht, das Verständnis und die Sorgfalt, mit der Herr Dr. Finkelstein die Übersetzung ausgeführt hat, mit Dank zu erwähnen, sowie zu betonen, daß die Initiative zu der deutschen Ausgabe meiner Kolloidchemie von der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig ausgegangen ist. Der Verlag hat mit dankenswerthem Interesse alles getan, um diese Ausgabe in technisch möglichst vollendeter Gestalt erscheinen zu lassen.

Upsala, September 1925.

Der Verfasser.

## Inhalt.

Einleitung und Geschichte . . . . .	1
1. Teil Bildung des Kolloidteilchens . . . . .	11
Dispersion . . . . .	12
in Gasen . . . . .	12
in Flüssigkeiten . . . . .	14
Kondensation . . . . .	18
im Vakuum und in Gasen . . . . .	19
Erzeugung von Metallsolen durch den elektrischen Bogen . . . . .	26
in Flüssigkeiten . . . . .	30
Reduktion . . . . .	45
Oxydation . . . . .	54
Dissoziation . . . . .	58
Der photographische Prozeß . . . . .	60
Doppelte Umsetzung . . . . .	71
Reinigung . . . . .	72
2 Teil Das Kolloidteilchen als molekularkinetische Einheit . . . . .	82
Die Brownsche Bewegung . . . . .	82
Osmotischer Druck . . . . .	84
Diffusion . . . . .	85
Sedimentationsgleichgewicht . . . . .	87
Fortschreitende und kreisende Brownsche Bewegung . . . . .	94
Die Fluktuationen . . . . .	100
Größe, Gestalt und Gefüge der Teilchen . . . . .	115
Das Ultramikroskop . . . . .	115
Sedimentation und Zentrifugierung . . . . .	124
Methoden, die sich auf osmotischen Druck, Diffusion, Sedimentationsgleichgewicht und Brownsche Bewegung gründen . . . . .	144
Ultrafiltration . . . . .	148
Lichtabsorption und Tyndalleffekt . . . . .	151
Doppelbrechung . . . . .	158
3 Teil Das Kolloidteilchen als Mizelle . . . . .	161
Adsorption . . . . .	161
Die elektrokinetischen Erscheinungen . . . . .	176
Endosmose, endosmotische Ströme, Kataphorese . . . . .	177
Potential und Ladung der Teilchen . . . . .	190
Der isoelektrische Punkt . . . . .	195



Osmose und Membrangleichgewicht . . . . .	198
Innere Reibung . . . . .	213
Flockung . . . . .	206
Hydrophobe Sole . . . . .	206
Hydrophile Sole . . . . .	218
Gele . . . . .	228
Gelatinierung . . . . .	229
Quellung und Imbibition . . . . .	232
Elastizität . . . . .	236
Diffusion und chemische Reaktionen in Gelen . . . . .	239
4. Teil. Der Zerfall des Kolloidteilchens . . . . .	243
Literaturnachweis . . . . .	244
Namenregister . . . . .	253
Sachregister . . . . .	256
Tafel I—III	

## Illustrationen.

Alle Illustrationen dieses Buches sind nach Originalzeichnungen und Photographien ausgeführt, mit Ausnahme der folgenden:

- Fig. 2, 48, 92, 112 entnommen aus Freundlich, „Kapillarchemie“.  
 Fig. 4, 6, 7, 15, 21 aus der „Entstehung der Kolloide“ des Verf.  
 Fig. 5 aus der Ztschr. f. Elektrochemie.  
 Fig. 8 aus Meddel. Nobelinst. Stockholm.  
 Fig. 23 aus Nova Acta, Upsala.  
 Fig. 26, 27 aus Arkiv för Kemi, Stockholm.  
 Fig. 28 aus Meddel, Carlsberg Lab., Kopenhagen  
 Fig. 30, 35, 38, 39 aus Zeitschr. f. phys. Chem.  
 Fig. 31, 102, 105 aus Koll. Zeitschr.  
 Fig. 41, 44, 45 aus Carl Zeiß, Katalog  
 Fig. 43 aus Zeitschr. wiss. Mikroskopie.  
 Fig. 46 aus Verhandl. Deutsche physik. Ges.  
 Fig. 47, 49 aus der „Existenz der Moleküle“ des Verf.  
 Fig. 67, 74 aus Joure, Amer. Chem. Soc.  
 Fig. 73 aus Zeitschr. anorg. Chemie.



## Einleitung und Geschichte.

Die Kolloidchemie wird in der Regel als ein Teil der physikalischen Chemie behandelt. Diese Einordnung mag ganz berechtigt sein und sich auf die Natur der kolloiden Erscheinungen stützen, aber, wenn wir das zugeben, dürfen wir nicht vergessen, daß das Prinzip, nach dem wir die kolloiden Erscheinungen sammeln und zu einer Wissenschaft ordnen, durchaus nicht dasselbe ist, wie das Prinzip, nach dem die anderen Zweige der Chemie und Physik verbunden oder unterschieden werden. Kolloidchemie ist nicht, wie Elektro-, Photo- und Thermochemie, oder wie Optik, Elektrizitätslehre usw. die Wissenschaft einer bestimmten Gruppe von Erscheinungen, sie ist die Wissenschaft einer bestimmten Gruppe materieller Systeme, die Wissenschaft der Systeme von bestimmter Struktur. In dieser Hinsicht ähnelt die Kolloidchemie der Biochemie, die ebenfalls mehr die Wissenschaft bestimmter Systeme, als bestimmter Erscheinungen ist.

Die kolloidchemische Betrachtung einer Erscheinung wird oft in Gegensatz zur rein chemischen oder elektrochemischen Betrachtungsweise gesetzt. Man hört von der kolloidchemischen Theorie der Adsorption im Gegensatz zu der rein chemischen Theorie sprechen; oder von der kolloidchemischen Theorie der Eiweißstoffe im Gegensatz zu chemischen oder elektrochemischen Theorien. Zu einem gewissen Grade ist das nur ein Streit um Worte. Letzten Endes sind alle chemischen, physikalischen und kolloidchemischen Kräfte elektrischer Natur und immer handelt es sich um Anziehungen und Abstoßungen zwischen Elektronen und positiven Kernen. Indessen müssen wir das unermessliche Feld für die praktische Bearbeitung einteilen, und wir begrenzen die einzelnen Teile nach den angewandten Arbeitsverfahren. Die Kolloidchemie ist ein solches Arbeitsfeld. Der Kolloidchemiker

muß sich aber immer bewußt bleiben, daß seine Wissenschaft mit keinen besonderen Kräften oder Stoffen arbeitet, und daß die kolloiden Erscheinungen letzten Endes physikalischer und chemischer Natur sind. So darf man z. B. den Dispersionsgrad eines kolloiden Systems nicht als eine willkürlich zu wählende Eigenschaft betrachten, die das System bestimmt, sondern er ist deshalb von Bedeutung, weil er dem System bestimmte Bedingungen aufzwingt.

Fast jede Stoffart kann zum Aufbau eines kolloiden Systems benutzt werden. Die große Schwierigkeit besteht in der Auffindung allgemeiner Gesetze, die das Verhalten der Kolloide beherrschen. Daher muß das Studium der verschiedenen kolloiden Systeme der Formulierung allgemeiner Gesetze vorangehen. Die Hauptschwierigkeit für den Kolloidchemiker ist, daß die Systeme, mit denen er zu tun hat, sehr verwickelt, schwer zu definieren, und sehr schwer genau zu reproduzieren sind. Es ist oft schwierig, einen kolloidchemischen Versuch zu wiederholen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß der Kolloidchemiker fast die ganze Chemie und Physik beherrschen muß, um die wechselnden Erscheinungen recht zu beachten, die ihm in den kolloiden Systemen entgegentreten. Natürlich sind dabei gewisse Erscheinungsgruppen wichtiger als andere. Im Folgenden werden wir im Ganzen nur diese wichtigsten Gruppen betrachten.

Die kolloidchemische Forschung bewegt sich heute auf zwei verschiedenen Wegen. Der eine ist die Untersuchung künstlich erzeugter, möglichst einfacher Systeme, um an ihnen die allgemein gültigen Gesetze zu finden. Der zweite ist die Untersuchung gegebener Systeme aus der lebenden Natur oder aus der Technik, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen und den Weg zu ihrer Synthese zu finden. Diese beiden Forschungszweige sollen einander stützen. Der erste kann dem zweiten leitende Regeln geben, der zweite dem ersten Anregungen und gelegentlich Reinzuchtssysteme. Die Systeme der zweiten Art sind in der Regel recht verwickelt, und häufig schlecht definiert. Wir können fragen, ob es nicht rationeller wäre, die Forschung auf die Systeme der ersten Art, die einfacheren Systeme, zu beschränken und möglichst zu vertiefen, und die zweite Klasse einstweilen liegen zu lassen. Die Antwort ist, daß diese Systeme der zweiten Art

von solcher Wichtigkeit sind, daß jeder kleinste, heute erreichbare Fortschritt vom größten Wert ist. Wir können uns nicht gestatten, die allgemeinen Erkenntnisse abzuwarten, zu denen der erste Weg uns zweifellos führen wird, wir müssen zusehen, was wir jetzt erreichen können. Andererseits wollen wir uns bewußt bleiben, daß auf die Dauer das Studium der einfachen Systeme von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der natürlichen Systeme sein muß; es ist wohl der einzige Weg, zu Erkenntnissen von bleibendem Wert zu kommen.

Das wichtigste Problem der Kolloidchemie ist die Erforschung der Struktur kolloider Systeme. Die erstaunlich rasche Entwicklung dieser Wissenschaft ist wohl dem zuzuschreiben, daß sich Chemie und Physik lange entwickelt haben, ohne den Einfluß ultramikroskopischer Strukturen auf zahlreiche Erscheinungen zu beachten. Heute wissen wir, daß der größte Teil aller lebenden Substanz aus Kolloiden besteht, aus Systemen besonderer Struktur, und daß eine Anzahl sehr wichtiger technischer, aus organischer Quelle stammenden Produkte Kolloide sind: daher das große Interesse der Biologen, der Ärzte, der Technik für Kolloidchemie. Um nur einige technische Anwendungen zu nennen: mit Kolloiden haben zu tun Gerberei, Färberei, Gährungsgewerbe, Zellulose-, Stärke-, Gelatine-, Leim-, Seifen-, Gummi-, Nitrozellulose-, Zelluloid- und Textilindustrie, Milchwirtschaft, Ackerbau, Bäckerei, Asphalt, Petroleum, Photographie, Tonwaren, Zement, Wasserreinigung usw.

Die Hauptsache in der Kolloidchemie ist nicht, alle möglichen Eigenschaften des Systems zu messen, sondern die Struktur, im weitesten Sinne des Wortes, zu erkennen. Dieses Kenntnis setzt uns instand, den kolloiden Systemen ihren Platz im allgemeinen Rahmen der Physik und Chemie anzuweisen. Weil wir die Struktur der kolloiden Systeme noch nicht kennen, deshalb müssen wir eine besondere Wissenschaft aus ihnen machen.

Der Kernpunkt in der Kolloidlehre ist das Teilchen, die Partikel — wie die Molekel in der Chemie und die Zelle in der Biologie. Die kolloide Partikel, die „Mizelle“ ist in der Tat ein Zwischending zwischen beiden. Manche Eigenschaften hat sie mit der Molekel gemeinsam — insofern sie eine molekulare kinetische Einheit bildet — in anderer Hinsicht hat sie die verwinkelte, teilweise selbstregulierende Konstitution der Zelle.

Diese letzteren Eigenschaften rühren weitgehend von dem Oberflächenfeld her, das das Teilchen umgibt.

Wir teilen den Stoff, das Teilchen betreffend, wie folgt ein.  
Wir haben zunächst:

1. Die Bildung des Teilchens;

dann:

2. Das Teilchen als eine molekularkinetische Einheit. Unter dieser Überschrift betrachten wir die Brownschen Bewegungen und Form und Größe des Teilchens.

Wir haben weiter:

3. Das Teilchen als Mizelle betrachtet — das heißt, das Teilchen mitsamt seinem umgebenden Oberflächenfeld, seinen adsorbierten Ionen, Molekeln usw.

Als Abschluß unserer Untersuchung hätten wir zu betrachten:

4. Den Zerfall des Teilchens, betrachtet als Teil des kolloiden Systems. Einstweilen wissen wir noch nicht viel über diesen Vorgang; es gibt bisher nur wenige Untersuchungen über diesen Gegenstand.

Ehe wir auf eine nähere Besprechung der Kolloidchemie eingehen, wollen wir versuchen, die geschichtliche Entwicklung der leitenden Gedanken kurz anzudeuten. Ich darf als bekannt voraussetzen, daß *Graham* als der Begründer der Kolloidchemie gilt. *Graham* war der erste, der allgemeine Verfahren zur Bereitung von kolloiden Systemen angab, und er erfand die Bezeichnungen „Sol“ für eine kolloide Lösung und „Gel“ für das Produkt, das beim Festwerden der Lösung entsteht. (1) Schon vor *Graham* finden wir Beobachtungen über Kolloide und ihre Eigenschaften, viele Abhandlungen enthalten Angaben darüber. Z. B. sagt *Macquer* in seinem „Dictionnaire de Chymie“, Paris 1774: „Alle diese Goldtinkturen (aūrūm potabile) sind nichts anderes als Gold, das aufs feinste verteilt ist und in der Flüssigkeit umher schwimmt. Sie sind daher, genau gesprochen, keine Tinkturen, und sie verdienen den Namen trinkbaren Goldes nur insofern, als wir mit diesem Namen keine andere Vorstellung verbinden, als die, daß Gold in einer Flüssigkeit schwimmt und so fein verteilt ist, daß es selbst als trinkbar in Form einer Flüssigkeit betrachtet werden kann.“ (2).

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts finden wir viele Beobachtungen über Kolloide. *Berzelius* z. B. sagt von der gelben Lösung  $\text{As}_2\text{S}_3$ , die man erhält, wenn man  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Schwefelwasserstoff behandelt: „Die Lösung muß wahrscheinlich richtiger als eine Aufschwemmung durchsichtiger Teilchen betrachtet werden.“ (3).

Der italienische Chemiker *Selmi* untersuchte 1843 Lösungen von Schwefel, Berlinerblau, Kasein, Albumin und anderen Kolloiden. Er stellte Reihen solcher Lösungen dar und kam durch seine Versuche zu der Schlußfolgerung, daß sie keine gewöhnlichen Lösungen sind, sondern aus kleinen, in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen gebildet werden. (4).

Diese kolloiden Lösungen waren bekannt, als 1861 *Grahams* Arbeit erschien. *Graham* teilte alle bekannten Stoffe in zwei Klassen, Kristalloide und Kolloide, je nach ihrem Diffusionsvermögen. Er untersuchte sowohl freie Diffusion, wie Diffusion durch Membranen und fand, daß die Stoffe der ersten Klasse, die Kristalloide, bereitwillig durch Membranen diffundieren und sich bei freier Diffusion rasch bewegen, während die Stoffe der zweiten Klasse, die Kolloide, durch eine Membran, z. B. durch Pergament, nicht hindurchgehen und sich bei freier Diffusion äußerst langsam bewegen.

*Graham* bediente sich bei seinen Untersuchungen eines Verfahrens, Kristalloide und Kolloide durch Membranen zu trennen, die für die ersten durchlässig, für die zweiten undurchlässig sind, und nannte dieses Trennungsverfahren „Dialyse“. *Grahams* ursprünglicher Dialysator bestand aus zwei Hartgummiringen, zwischen denen ein Stück Pergamentpapier eingeklemmt war. Fig. 1 zeigt *Grahams* Dialysator, der im Museum der Wissenschaften in London zusammen mit einigen Flaschen aufbewahrt wird, die von *Graham* hergestellte Kolloide enthalten.

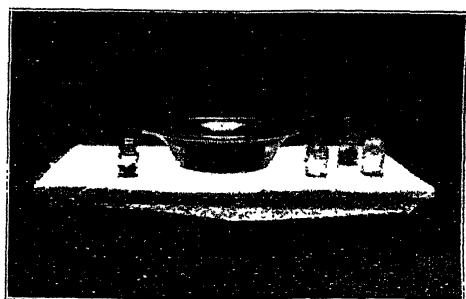


Fig. 1.

*Grahams* Originaldialysator.

*Grahams* Einteilung aller Stoffe in diese zwei Gruppen, die Kristalloide und die Kolloide, beruht auf der Eigenschaft der Diffusion. Vom heutigen Standpunkt gesehn, unterscheiden sich Kristalloide und Kolloide durch ihre Struktur, indem die Masseneinheit eines Kolloids, das Teilchen, aus einer großen Anzahl Molekeln besteht. Das heißt, wir betrachten Kristalloide und Kolloide nicht als verschiedene Stoffarten, sondern als verschiedene Arten struktureller Systeme.

*Grahams* Sole und Gele sind Systeme, die aus den gleichen Einheiten aufgebaut sind. In den Solen — wenigstens in den verdünnten — wird die Anordnung der Einheiten von denselben Kräften beherrscht, die die Anordnung der Molekeln in einer Lösung bestimmen; die Zahl der Einheiten in der Volumeneinheit bestimmt die Struktur eines Soles. In einem Gel kann eine bestimmte Zahl von Partikeln verschieden angeordnet sein, die verschiedene Arten von Aggregaten, verschiedene Arten von Zellennetzwerk bilden. Daher ist die Untersuchung der Gelstrukturen viel schwieriger als die Untersuchung der Solstrukturen.

Fast gleichzeitig mit *Grahams* klassischen Untersuchungen über Diffusion und Dialyse erschienen *Faradays* optische Untersuchungen über Kolloide, besonders Goldkolloide. Er sprach sich dahin aus, daß diese Goldsole nicht Lösungen im gewöhnlichen Sinne sind, sondern in der Flüssigkeit aufgeschwemmte Goldteilchen. Zum Beispiel, die roten goldhaltigen Flüssigkeiten „halten sich, wenn sie von feinsten Beschaffenheit sind, oft viele Monate unverändert und haben ganz den Anschein von Lösungen. Aber sie sind es nicht und enthalten in Wirklichkeit kein gelöstes, sondern nur fein verteiltes Gold. Die Teilchen lassen sich leicht sichtbar machen, wenn man die Sonnen- (oder Lampen-)strahlen durch eine Linse in einen Kegel sammelt, und den Teil des Kegels, der dem Brennpunkt nahe ist, in die Flüssigkeit wirft. Der Kegel wird sichtbar, und wenn man auch die erleuchteten Teilchen wegen ihrer Kleinheit nicht unterscheiden kann, so ist doch das Licht, das sie reflektieren, golden in seinem Charakter.“ (5).

*Tyndall* fand, daß das von den Teilchen verstreute Licht polarisiert ist, und der Lichtkegel in einem Sol wird daher oft der *Faraday-Tyndallsche* Lichtkegel genannt. (6).



Außer diesem Versuch mit flüssigen Solen machte *Faraday* andere Versuche mit festen Goldsolen, d. h. mit Rubinglas. Er setzte einen Tropfen einer Goldsalzlösung auf ein Stück Glas und erhitzte es. Ein Teil des Goldes löste sich im Glase und reduzierte sich, wobei es dem Glase die rubinrote Farbe kolloiden Goldes mitteilte.

Wenn wir jetzt zum Ende des 19. Jahrhunderts fortschreiten, so stoßen wir 1892 auf die wichtigen Untersuchungen von *Linder* und *Picton* über Arsensulfid-Sole.<sup>6</sup> Die Eigenschaften dieser Sole wurden mit verschiedenen Methoden geprüft, und es werden Alpha-, Beta-, Gamma- und Deltasole unterschieden. Die Alpha-Lösung war die trübste, die am stärksten opaleszierte, die Delta-Lösung die klarste. Die Verfasser erhielten die klarsten Sole durch Behandlung von sehr verdünnten Lösungen arseniger Saure mit Schwefelwasserstoff. *Linder* und *Picton* äußerten die Ansicht, daß diese Sole von Partikeln gebildet werden, und daß die Größe dieser Teilchen in den verschiedenen Solen verschieden ist, am größten in den Alpha- und am kleinsten in den Delta-Solen. (7).

Wir sehen, wie sich allmählich die Ansicht Bahn bricht, daß Kolloide keine Lösungen im wahren Sinne des Wortes sind, sondern aus Partikeln gebildet werden. Aber erst im ersten Jahrzehnte des 20. Jahrhunderts wurde der Beweis erbracht, daß die Kolloide aus Partikeln bestehen. Dieser entscheidende Beweis wurde durch *Siedentopf* und *Zsigmondys* Ultramikroskop erbracht. (1903.) (8). *Faraday* war zwar überzeugt, daß Partikeln in dem Lichtstrahl vorhanden sein müssen, der sich in einem Goldsol zeigt, aber er konnte die einzelnen Teilchen nicht sichtbar machen. Das Verfahren von *Siedentopf* und *Zsigmondy* war nun einfach das, den *Faraday-Tyndallschen* Lichtkegel durch ein Mikroskop zu beobachten. Wenn wir diesen Lichtkegel mit bloßem Auge betrachten, so sind die Teilchen einander zu nahe und die vom einzelnen Teilchen zurückgeworfene Lichtmenge ist zu klein, als daß das Auge sie unterscheiden könnte. *Siedentopf* und *Zsigmondy* benutzten eine starke Lichtquelle, z. B. einen Lichtbogen, und sammelten das Licht mit einer Linse, die ein Bild des Kraters auf einen feinen Spalt warf; dann wirft eine zweite Linse ein verkleinertes Bild dieses Spaltes in ein weiteres kondensierendes System. Dieses zweite kondensierende System,

besteht aus einem Mikroskopobjektiv und der Strahl wird daher sehr fein und intensiv. Dieser sehr feine, gut begrenzte Lichtstrahl tritt in eine Zelle ein, die das Kolloid enthält. Wenn wir den Lichtstrahl im Sol im rechten Winkel mit Hilfe eines gewöhnlichen Mikroskops von hinreichender Auflösungskraft betrachten, so können wir die einzelnen Teilchen sehen. Natürlich erhalten wir kein getreues Bild der Teilchen. Sie sind zu klein, um ein wirkliches Bild zu geben, wir erhalten vielmehr das Beugungsbild oder das vom Teilchen zerstreute Licht.

Mit Hilfe dieses und anderer später konstruierter Ultramikroskope haben wir die Bewegungen der Teilchen untersuchen können. Um 1827 hatte der englische Botaniker *Robert Brown* entdeckt, daß Teilchen, die groß genug sind, um im Mikroskop sichtbar zu sein, ziemlich langsame, unregelmäßige, hin- und herschwingende Bewegungen vollführen (9).<sup>6</sup> Das Ultramikroskop setzt uns in Stand, viel kleinere Teilchen zu beobachten als die von *Brown* untersuchten, und diese vollführen äußerst lebhaft Bewegungen (10). Die Theorie der *Brownschen* Bewegung wurde 1905 von *Einstein* aus der Annahme entwickelt, daß sie von den Stößen der umgebenden Molekeln herrührt, und daß die translatorische kinetische Energie eines schwebenden Teilchens ebenso groß ist, wie die Energie einer Molekel (11). Wir sind instande gewesen, diese Theorie zu prüfen und haben gefunden, daß sich die Teilchen wirklich verhalten, als wären sie schwere Moleküle, mit einem Molekulargewicht, das dem Gewicht des Teilchens entspricht.

Eine andere wichtige Erscheinung der Kolloidchemie ist die Kataphorese oder Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld. In der Mitte des 19. Jahrhunderts beobachtete *Quincke* im Mikroskop, daß im elektrischen Felde die Teilchen zu dem einen Pole wandern, und zwar manche Stoffe zum positiven, andere zum negativen (12). Ebenso verhalten sich die Teilchen gewöhnlicher Kolloide und das Studium der Kataphorese ist jetzt einer der wichtigsten Zweige der Kolloidchemie.

Eine für kolloide Systeme recht bezeichnende Erscheinung ist die Flockung. Manche Kolloide sind gegen Verunreinigungen sehr empfindlich und ihre Bereitung ist oft schwierig, weil die Teilchen schon durch Spuren von Verunreinigungen, besonders Elektrolyte, ausgeflockt werden (13). Schon *Faraday* erkannte

bei seinen ersten Untersuchungen, wie wichtig in der Kolloidchemie Sauberkeit ist. „Alle bei diesen Operationen benutzten Gefäße müssen sehr rein sein; trockene und abgewischte Gläser sind nicht in dem richtigen Zustand, vielmehr sollen sie in Wasser stehen und dann mit destilliertem Wasser gespült werden. Ein Glas, das man für rein hält, sogar eine neue Flasche, kann sehr wohl den Charakter einer gegebenen Goldflüssigkeit verändern.“ (5). (*Davy, Berzelius, Faraday.*)

Die Forschungen der letzten beiden Jahrzehnte haben uns viel neues Material über Koagulierung und Fällung der Teilchen geliefert. Man hat gefunden, daß in vielen Fällen die Ausflockung rückgängig gemacht werden kann, d. h. reversibel ist. Wahrscheinlich ist die Flockung grundsätzlich immer reversibel, und besteht in einer Zusammenhäufung (Aggregation) der Teilchen. Wenigstens in vielen Fällen behalten die Teilchen ihre Individualität in den Aggregaten bei und wir können diese wieder lösen und das Sol zurückerhalten. Bei diesen Versuchen haben wir beweisen können, daß wir bei Umkehrung der Koagulation genau dieselbe Teilchenzahl wieder erhalten, die wir vorher im Sol hatten. Auch wenn Flockung und Wiederauflösung mehrmals wiederholt werden, bleibt die Zahl der Teilchen dieselbe. (14). (*Odén.*)

Eine andere bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Flockung ist, daß verschiedene Ionen sehr verschieden wirken (15). Die Valenz der Ionen ist von großer Bedeutung. Hochwertige Ionen haben eine viel höhere koagulierende Fähigkeit als Ionen niederer Wertigkeit — weit mehr, als dem Verhältnis der Ladungen entspricht. Wenn wir  $KCl$ ,  $BaCl_2$  und  $AlCl_3$  vergleichen, so steigt die koagulierende Kraft vom einwertigen  $K^+$  zum dreiwertigen  $Al^{+++}$  sehr stark an (16). (*Schlösing, Schulze.*)

Das sind die wichtigsten Eigenschaften der kolloiden Lösungen. Die Eigenschaften der Flockungs- und Gelatinierungsprodukte sind viel verwickelter und schwer zu untersuchen. Die Gele sind sehr wichtig, aber wir wissen nicht viel über ihren Bau.

Was die Terminologie der Kolloidchemie betrifft, so mag bemerkt werden, daß nach *Wolfgang Ostwalds* Vorschlag Sole und Gele als disperse Systeme zusammengefaßt werden. Das Medium, das dem Lösungsmittel in einer gewöhnlichen Lösung entspricht, heißt das Dispersionsmittel und die

Teilchen, die dem Gelösten entsprechen, heißen die *disperse Phase*. *Grahams* Ausdrücke: *Hydrosol* und *Hydrogel* für wässrige disperse Systeme und *Alkosol* und *Alkogeel* für alkoholische disperse Systeme sind noch im Gebrauch.

Die Systeme, die wir in der Kolloidchemie behandeln, weisen Diskontinuitäten auf, die zwischen etwa 200  $\mu\mu$ , der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit, und etwa 1  $\mu\mu$ , oder molekularen Dimensionen, liegen (1  $\mu\mu$  = ein Millionstel mm). Manchmal ist es indessen von Bedeutung, gröber disperse Systeme, Systeme von mikroskopisch gut sichtbarer Teilchen zu studieren; und manchmal sind Vergleiche zwischen Systemen molekularer Dispersität und Kolloiden wünschenswert. Lösungen sehr großer Molekeln zeigen wahrscheinlich in gewissem Maße dieselben Eigenschaften wie gewöhnliche Kolloide und solche Lösungen sind daher in die Kolloidchemie einzubeziehen.

## 1. Teil.

### Die Bildung des Kolloidteilchens. (18)

Kolloide oder disperse Systeme können auf zwei verschiedene Arten entstehen: 1. durch Zerteilung groben Materials in feine Teilchen oder 2. durch Vereinigung von kleineren Teilchen, Molekülen oder Atomen, zu einem Teilchen von der Größe eines Kolloidteilchens. Die erste Bildungsweise nennen wir Dispersion, die zweite Kondensation. Bei der Kondensation nimmt die Oberfläche ab, die Materie wird in eine engere Umgrenzung als vorher eingeschlossen. Bei der Dispersion wächst die relative Oberfläche des Systems (19).

Was auf den ersten Blick als ein Dispersionsprozeß erscheint, hat sich öfter bei genauerer Erforschung als ein Kondensationsprozeß herausgestellt, z. B. die Bildung von Kolloiden durch den elektrischen Bogen. Wenn wir einen elektrischen Bogen zwischen zwei, in eine Flüssigkeit tauchenden, Elektroden überspringen lassen, so bekommen wir Teilchen in kolloider Lösung. Wir haben das feste Metall in die Form kolloider Teilchen gebracht, und so betrachtet, einen Dispersionsprozeß durchgeführt; aber bei näherer Betrachtung finden wir, daß von dem Bogen metallisches Gas gebildet wird, das sich weiterhin kondensiert, so daß die eigentliche Bildung des Teilchens doch auf einen Kondensationsprozeß hinauskommt. Kondensationsprozesse sind weit häufiger als Dispersionsprozesse. Die Materie hat immer das Bestreben, Begrenzungsflächen zu verkleinern. Die Oberflächenspannung ist, nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, bestrebt, die Oberfläche zu verkleinern, weil dadurch die freie Energie abnimmt. Es besteht immer ein Streben nach Aggregation und Kondensation, so daß Kondensationsprozesse gewöhnlicher als Dispersionsprozesse sind.

Die Bedingungen, unter denen die Teilchen erzeugt werden, sind bei der Bildung der Kolloide sehr wichtig. Oft bringen wir die Teilchen, die wir erzeugen, unter solche Bedingungen, daß sie als einzelne Teilchen nicht existieren können. Wir nennen die unmittelbar durch Dispersion oder Kondensation erzeugten Teilchen die primären Teilchen. Sie können sich sofort zu größeren Teilchen vereinigen oder zusammenwachsen. Diese Vorgänge gehen einige Zeit vor sich und hören dann auf, so daß wir ein neues Gleichgewicht bekommen; wir nennen diese neugebildeten Teilchen die sekundären Teilchen und sprechen vom sekundären Dispersionsgrad, den ursprünglichen Zustand nennen wir den primären Dispersionsgrad.

Eins der wichtigsten Dinge bei der Untersuchung der Entstehung disperser Systeme ist die Beziehung zwischen den Versuchsbedingungen und der Größe der gebildeten Teilchen — nicht nur die durchschnittliche Größe, sondern auch die Verteilung der Größen ist von Bedeutung. Wir erhalten sehr selten, vielleicht nie, Teilchen gleicher Größe. Um die Eigenschaften des Systems darstellen zu können, müssen wir die Verteilungskurve kennen, das ist die Beziehung zwischen einer bestimmten Verteilungsfunktion und der Größe, d. h. dem Radius; oder die Beziehungen zwischen der prozentischen Anzahl von Teilchen, oder dem prozentischen Anteil an der Gesamtmasse, oder dem Gesamtvolumen der Teilchen, und den verschiedenen Größen. Dieses Problem wird später im einzelnen diskutiert werden.

### Dispersion.

**Dispersion in Gasen.** Die Dispersionsprozesse in Gasen sind vom kolloidchemischen Standpunkt noch nicht viel untersucht worden; meistens geben sie ziemlich grobe Systeme. In letzter Zeit ist ein Fortschritt zu verzeichnen gewesen. Der deutsche Physiker *Regener* hat einen Zerstäuber erfunden, der Teilchen von gleichmäßiger Größe gibt (20). Wenn wir die Zerteilung einer Flüssigkeit in dem Apparat ausführen, den Fig. 2 darstellt, so können wir die größeren Teilchen von den kleineren trennen. Der Sprühregen geht die in der Figur sichtbare Spirale in die Höhe, die größeren Teilchen werden gegen die Wand geschleudert und bleiben dort haften, während der feine Nebel mit

dem Gas abzieht. Die Spirale braucht nur einen Radius von 1 cm und der Gasstrom nur eine Geschwindigkeit von 10 m in der Sekunde zu haben (keine sehr hohe Geschwindigkeit für ein Gas), damit die Kraft schon mehr als 1000 mal größer ist, als die Beschleunigung der Schwere. Die Trennung wird so sehr vollständig.

Die Methode, eine Flüssigkeit durch einen Gasstrahl zu zerstäuben, wird viel zur Erzeugung gefärbter Flammen angewendet, z. B. für spektroskopische Zwecke. Wenn das Saugrohr des Zerstäubers in ein Becherglas taucht, das z. B. Natriumsalz enthält, und Sauerstoff durch das Luftrohr des Zerstäubers in eine nicht leuchtende Bunsenflamme geblasen wird, so entsteht eine stark leuchtende Flamme.

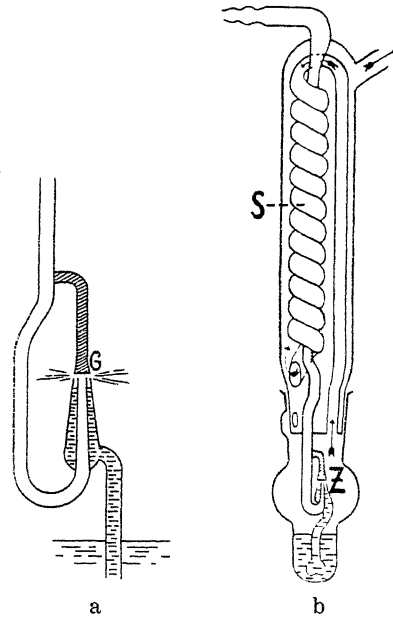


Fig. 2.

*Regeners Zerstäuber*

Eine andere Anwendung der Methode, disperse Systeme in Gasen durch Zerstäubung einer Flüssigkeit herzustellen, ist das Verfahren, geschmolzenes Metall gegen eine Oberfläche zu spritzen, die damit überzogen werden soll, oder Farbe mittels eines Zerstäubers und komprimierter Luft aufzutragen (21). In der Luftreinigung haben wir ein weiteres Beispiel der Anwendung von Zerstäubungsprozessen. Ein Sprühregen reinen Wassers wird in die zu reinigende Luft geblasen. Die Staubteilchen werden von den Wassertröpfchen konguliert und der Sprühregen sinkt allmählich nieder, während die Luft sehr rein zurückbleibt. Dieses System ist heute in vielen Fabriken in Gebrauch, z. B. in den Fabriken photographischer Filme, wo die Luft ganz staubfrei sein muß.

Über den Mechanismus der Versprühung wissen wir nicht

viel, aber es scheint keine einfache Zertrümmerung der Flüssigkeit durch den Gasstrahl zu sein, sondern es muß sich eher um die Bildung von Blasen oder dünnen Flüssigkeitshäutchen handeln. Diese Lamellen dehnen sich, wenn die Luftblase durch die Flüssigkeit an die Oberfläche gestiegen ist, und ein sehr dünnes Häutchen entsteht. Das bedeutet eine ungeheure Oberflächenvergrößerung und das Häutchen zerreißt in Stücke, und diese Flüssigkeitsstücke ziehen sich, der Oberflächenspannung folgend, in Tröpfchen zusammen.

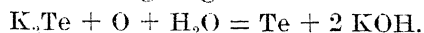
Disperse Systeme in Gasen können sich auch bilden, wenn in einem festen Körper ein Gas entwickelt wird. Die vulkanischen Aschen haben diese Entstehung. Gase und Wasser sind in dem Magma unter hohem Drucke gelöst und wenn der Druck nachläßt, so explodiert das Gas und zerreißt die feste Masse (22). Wir können das in kleinem Maßstab wiederholen, wenn wir Kaliumpermanganat in einem Probierrohr erhitzen. Der Sauerstoff, der sich entwickelt, bringt die Kriställchen zur Explosion und eine schwarze Asche wird verstaubt (*Kohlschutter*) (23).

Dispersion in Flüssigkeiten. — Dispersionsprozesse in Flüssigkeiten sind weit häufiger als in Gasen. Viele Vorgänge, die als Dispersionsprozesse angesehen wurden, haben sich bei näherer Erforschung als Kondensationsprozesse erwiesen, und es verbleiben drei Klassen von Dispersionsprozessen in Flüssigkeiten: partielle Lösung, Mahlung und Emulsierung.

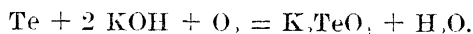
Die erste Art von Prozessen ist wenig untersucht (24). *Von Weimarn* hat einen interessanten Versuch mit Schwefel gemacht. Eine alkoholische Lösung wird durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt und gesteht zu einem sehr feinkörnigen, klaren Schwefelalkosol. Wenn dieses System langsam erwärmt wird, so nimmt der Dispersitätsgrad zunächst ab, die Teilchen agglomerieren, und wahrscheinlich lösen sich einige der kleineren Teilchen auf und setzen sich an den größeren wieder an. Wird die Erwärmung fortgesetzt, bis zu dem Punkt, wo sich die Teilchen ziemlich schnell lösen, so wächst der Dispersitätsgrad wieder, die Teilchen werden kleiner. Der Dispersionsprozeß hört erst dann auf, wenn die Teilchen alle in molekulare Lösung gegangen sind, aber auf dem Wege zur vollkommenen Lösung wird ein Zustand höherer Dispersität durchschritten, infolge der partiellen Auflösung der kolloiden Schwefelteilchen (24).



Ein anderer interessanter Vorgang ist die Bildung von Tellursol beim Streichen von Sauerstoff durch eine Lösung von  $K_2Te$ . Das ist ein alter Versuch von *Berzelius* (25). Der erste Teilvorgang der Reaktion gibt grobe Teilchen und Kalilauge:



Im zweiten Stadium lösen sich diese Teilchen wieder und Kaliumtellurat entsteht:



Dabei steigt der Dispersitätsgrad (24).

Viele Vorgänge, die für Dispersionsprozesse gehalten worden sind, sind in Wirklichkeit Peptisation, d. h. umgekehrte Koagulation. Bei manchen Peptisationen mag teilweise Lösung des Kornes vorkommen, aber die meisten sind nur Disgregationsprozesse. Vor einigen Jahren beschäftigte sich die Technik viel mit einem Dispersionsprozeß, den der österreichische Ingenieur *Kuzel* erfunden hatte. Er behandelte sehr feine Metallpulver abwechselnd mit Säuren, Alkalien und reinem Wasser. So gewann er verschiedene Metallsole. Er koagulierte diese Sole und benutzte das Koagulum zu Fäden für elektrische Lampen. Das Verfahren hat heute keine technische Bedeutung mehr, denn man hat gelernt, Fäden aus reinem Wolfram zu ziehen. Der Mechanismus dieses Vorganges ist nie ganz aufgeklärt worden. Wahrscheinlich bilden sich beim Mahlen ganz feine Teilchen und aggregieren wieder, die Alkali-Säurebehandlung könnte dann darauf hinauslaufen, die Bindung zwischen den primären Teilchen zu lockern. (26)

*Von Weimarn* hat ein besonderes Mahlverfahren vorgeschlagen, um Dispersion zu erreichen. Er wollte die Substanz, die dispergiert werden soll, mit einer indifferenten festen Substanz zusammen mahlen, die sich dann in dem Dispersionsmittel molekular auflöst. (27) In meinem Laboratorium hat *Pihlblad* das Verfahren mit recht gutem Erfolge angewandt. Wenn wir Schwefel nehmen und mit Harnstoff verreiben, 1 g Schwefel + 1 g Harnstoff, dann 1 g der Mischung nehmen und es mit wieder 1 g Harnstoff verreiben, u. s. w., und so eine Reihe von Mischungen herstellen, und wenn wir dann diese gemahlenen Proben auflösen, so bekommen wir eine Reihe Schwefelsole mit steigendem Dispersitätsgrad. Die Solen wurden im Ultramikroskop beobachtet und die Veränderung der Lichtabsorption mit der Veränderung des Dispersitäts-

grades wurde verfolgt. *Pihlblad* wandte das Verfahren auch zur Herstellung von kolloiden Lösungen des Farbstoffs Anilinblau an und gewann eine Reihe mit steigendem Dispersitätsgrad. (28) Ganz neuerdings haben *von Weimarn* und Mitarbeiter das Verfahren zur Herstellung verschiedener Sole benutzt, wobei sie als indifferenten verdünnenden Beimischung Zucker benutzten. (29)

In den letzten Jahren hat der russische Ingenieur *Plauson* ein neues Verfahren ausgebildet, disperse Systeme durch Mahlung zu erzeugen. Das Prinzip seiner Maschine, der sogenannten „Kolloidmühle“, ist das folgende: Die zu dispergierende Substanz wird im Dispersionsmittel in Form grober Teilchen aufgeschwemmt, und diese Teilchen werden zertrümmert oder zer-

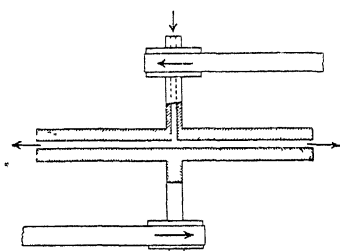


Fig. 3.

Prinzip der Kolloidmühle.

rissen, indem einem Teil der Trübe eine sehr hohe Geschwindigkeit erteilt wird, mit der er auf den anderen, unbewegten oder mit entgegengesetzt gerichteter Geschwindigkeit bewegten Teil der Trübe aufprallt. Das ist auf verschiedene Weise zu erreichen, z. B. kann die Flüssigkeit durch die hohle Welle einer mit großer Geschwindigkeit rotierenden Metallscheibe treten,

der dicht gegenüber eine zweite ähnliche Scheibe in entgegengesetzter Richtung rotiert. (Fig. 3.) Die Suspension muß zwischen den beiden rotierenden Scheiben hindurchtreten und in ihrer mittleren Schicht tritt eine starke scherende Kraft auf, die die suspendierten Teilchen auseinanderreißt. Hohe Geschwindigkeit ist wesentlich. Eine Umfangsgeschwindigkeit von weniger als 10 m in der Sekunde gibt nur grobe Teilchen. Über 30 m in der Sekunde bringt die Größe auf kolloide Dimensionen herunter. Die Kolloidmühle ist eine wichtige und viel versprechende neue Vorrichtung, um kolloide Lösungen durch Dispersion zu erzeugen, und Maschinen dieser Art werden schon mit Erfolg in einigen Fabriken verwandt, die kolloide Erzeugnisse herstellen. (30)

Alle früheren Versuche, Kolloide oder sehr feinkörnige Systeme mit mechanischen Mitteln zu erzeugen, sind fehlgeschlagen, und man war lange der Meinung, daß man durch rein

mechanisches Mahlen kein sehr feinkörniges System erhalten könnte. Diese Versuche schlugen fehl, weil die Teilchen koagulierten. *Plauson* gibt seinen Suspensionen verschiedene Zusätze, um die Koagulierung zu verhindern.

Bei der Darstellung von Emulsionen, d. h. dispersen Systemen, die aus flüssigen Teilchen, in einer Flüssigkeit suspendiert, bestehen, ist der Zusatz bestimmter Ionen oder Kolloide, der sogenannten Emulsionsmittel, ein wichtiger, häufig angewandter Kunstgriff. Die Wirkung rührt wahrscheinlich zum großen Teile von einer Erniedrigung der Oberflächenspannung her, zum Teil handelt es sich wohl aber auch um elektrische Wirkungen. Die Ionen werden adsorbiert, laden die Teilchen auf und verhindern dadurch das Koagulieren. (31) Der folgende Versuch, von *Nordlund* in meinem Laboratorium ausgeführt, beleuchtet diese Tatsache recht scharf. Wir nehmen zwei Flaschen, die eine Quecksilber und reines Wasser, die andere Quecksilber und Wasser nebst einer kleinen Menge Kaliumcitrat ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  normal) enthaltend. Wenn wir jetzt versuchen, das Quecksilber durch Schütteln zu emulgieren, so finden wir in dem reinen Wasser eine sehr geringe Emulsionsbildung, da die Teilchen rasch wieder koagulieren und sich vereinigen. Dagegen wird in der citrathaltigen Lösung das Quecksilber reichlich emulgiert, und in einer Schüttelmaschine können wir nach etwa einstündigem Schütteln ein ziemlich konzentriertes disperses System von Quecksilber in Wasser erhalten. Die Teilchen sind von verschiedener Größe und wir können die größeren Teilchen abschleudern. Dann bleibt ein Quecksilberhydrosol mit sehr feinen Teilchen übrig. *Nordlund* versuchte noch weiter zu gehen und den Bildungsmechanismus dieser feinen Teilchen herauszufinden. Er zeigte, daß die Emulsierung auf zwei verschiedene Arten zu stande kommen kann, entweder durch Zertrümmerung von Quecksilbertropfen oder durch Zerbersten von Quecksilberlamellen. Wenn Wasser, das Kaliumcitrat enthält, durch eine Schicht Quecksilber gepreßt wird, so bilden sich sehr dünne Quecksilberhäutchen um die aufsteigenden Wasserblasen. Wenn die Häutchen bersten, zerfallen sie in äußerst feine Quecksilbertropfen. *Nordlund* ließ einen feinen, intensiven Lichtstrahl dicht über die Oberfläche des Quecksilbers streichen, und konnte tatsächlich sehen, wie die Häutchen explodierten und Wolken von

Quecksilberkolloid sich bildeten. Wenn man dagegen in derselben schwachen Citratlösung einen Quecksilberstrahl aus einem dünnen Glasrohr gegen eine Glaswand schleudert, so bekommt man nur eine grobe Emulsion. (32) Diese Beobachtungen lassen sich wahrscheinlich auch auf andere Emulsionsprozesse übertragen, aber dort, wo die gegenseitige Oberflächenspannung gering ist, ist der zur Bildung feiner Tröpfchen erforderliche Energiebetrag nur gering und man kann dann keinen so auffallenden Unterschied zwischen den beiden angedeuteten Prozessen erwarten. Einige Versuche des Verfassers über die Emulsierung von Öl bestätigen diese Schlußfolgerung.

### Kondensation.

Wie schon erwähnt, sind Kondensationsprozesse weit häufiger und insofern viel wichtiger als Dispersionsprozesse. Vielleicht wird in Zukunft die Kolloidmühle so wirksam ausgestaltet werden, daß wir fast jedes Kolloid durch Dispersionsprozesse werden darstellen können, aber einstweilen beherrschen die Kondensationsprozesse noch das Feld. Kondensation bedeutet, daß der Stoff, der die disperse Phase des Systems bilden soll, vorher einen höheren Dispersitätsgrad hat, d. h. in Form gewöhnlicher Moleküle gelöst oder als Gas vorhanden ist. Bei mancher Kondensation nimmt der Dispersitätsgrad zu schnell ab und Koagulierung tritt ein. In vielen Fällen ist es sehr schwierig, die Bedingungen so zu treffen, daß der Vorgang immer in derselben Weise verläuft, d. h., daß man das System reproduzieren kann.

Ehe Kondensation beginnt, muß Übersättigung vorhanden sein. In dem übersättigten System müssen ferner Kerne für die Kondensation entstehen oder sie müssen hineingebracht werden. Die Zahl der gebildeten Teilchen oder der Dispersitätsgrad hängt von der Zahl dieser Keime oder Ausgangspunkte ab. Die Größenverteilung der Teilchen hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der das Material zu den Keimen wandert; d. h. wenn die anfänglich vorhandene Menge der Substanz gegeben ist und ebenso die Zahl der Kerne, so wird die Größe der am Ende des Vorgangs erhaltenen Teilchen von der Geschwindigkeit abhängen, mit der das Material den Kernen zugeführt wird. Die Ausgangspunkte

oder Kerne der Kondensation bilden sich oft durch den Kondensationsprozeß selbst. Manchmal können wir künstliche Keime einführen, an denen dann die Kondensation einsetzt. Natürlich hängt die Größenverteilung der Teilchen auch von der Art ab, wie die künstlichen Keime eingeführt werden, oder von der Art, wie sich die freiwillig entstehenden Keime bilden. Die zuerst eingeführten oder gebildeten Kerne haben mehr Material zum Aufbau ihrer Teilchen zur Verfügung, als die Kerne, die gegen Ende des Kondensationsprozesses eingeführt werden oder sich bilden. Wenn man alle Kerne zu Beginn einführen könnte, ehe die Kondensation noch angefangen hat, und wenn man gleichzeitig die freiwillige Bildung von Kernen vermeiden könnte, so könnte man die Bildung gleichmäßig großer Teilchen erwarten. *Zsigmondys* Keimmethode zur Bereitung von Goldsolen bediente sich dieses Prinzips und in der Tat entstehen recht gleichmäßige Sole.

**Kondensation im Vakuum und in Gasen.** Kondensationsprozesse im Vakuum geben zwar keine eigentlichen Kolloide, da kein Dispersionsmittel vorhanden ist, aber sie sind von Interesse, weil sie einiges Licht auf die Kolloidbildung in Gasen und Flüssigkeiten werfen. Wenn ein Metall im hohen Vakuum verdampft und dann kondensiert wird, so wird der Dispersitätsgrad nicht nur von der Natur und Temperatur des Metallgases abhängen, sondern auch von der Natur und Temperatur der Wandung, an der er kondensiert wird. In einem Glasgefäß verweilen die Metallmolekeln nicht immer lange genug an der Wandung, um einen Niederschlag zu bilden. Man kann z. B. Cadmium im hohen Vakuum verdampfen und ungeheure Übersättigungen des Cadmiumdampfes erhalten, ohne daß Kondensation eintritt. Kühlt man eine Stelle der Wandung auf  $-80^{\circ}$  ab, so kondensiert er sich. Auch wenn man das Kühlmittel entfernt, sobald die Kondensation begonnen hat, wird alles Metall an der betreffenden Stelle kondensiert. *Hamburger* hat diese Metallspiegel genau studiert, hat sie ultramikroskopisch untersucht und auch ihre elektrische Leitfähigkeit gemessen. Er fand, daß die Metalle mit dem höchsten Siedepunkt die feinkörnigsten Kondensate geben. Er verdampfte Wolfram und verdichtete es an einer Glaswand: die Spiegel waren so feinkörnig, daß sie mit dem Kardiod-Kondensor nicht aufgelöst werden konnten. Mit

der Zeit zerfallen diese Spiegel und bilden Partikeln — d. h. der Spiegel trennt sich in einzelne Teile und diese bilden Metallkugeln. Sie können im Ultramikroskop gezählt werden. Es ist wahrscheinlich derselbe Vorgang, wie die Explosion der Quecksilberblasen. Bei Metallen von verhältnismäßig hohem Dampfdruck, Silber z. B., sind die Spiegel ziemlich unbeständig, und bei Metallen wie Cadmium und Magnesium, mit noch höherem Dampfdruck, bildet sich überhaupt kein Spiegel, man bekommt nur grobkörnige Kondensate. (33) Diese Versuche zeigen, daß der Dispersitätsgrad mit dem Temperaturunterschied zwischen Metallgas und Wand wächst, d. h. der Dispersitätsgrad steigt mit der Übersättigung des Gases.

Unter den Kondensationsprozessen in Gasen ist eine Anzahl in präparativer Hinsicht, zur Herstellung kolloidaler Lösungen, sehr wichtig. Alle die Verfahren, die mit dem elektrischen Bogen arbeiten, erzeugen Metallgas im Bogen, kondensieren es in der Gasphase und sammeln die Teilchen in einer Flüssigkeit. Ehe wir zur Betrachtung der Metallkondensation übergehen, will ich einen Überblick über die Art geben, in der sich Dämpfe gewöhnlicher Flüssigkeiten in Gasen kondensieren. Kolloide Lösungen werden so zwar kaum erzeugt, aber theoretisch ist es wichtig, diese Vorgänge kennen zu lernen, und die gewonnenen Resultate sind hier besonders zuverlässig.

Wenn wir die Bildung flüssiger Tropfen in einem Gas betrachten, so müssen wir uns daran erinnern, daß der Dampfdruck eines Tropfens von seinem Radius abhängt. Der Dampfdruck eines kleinen Tropfens ist höher, als der über einer ebenen Oberfläche der Flüssigkeit. In dem Zwischengebiet kann noch keine beträchtliche Tropfenbildung eintreten; man muß die Konzentration des Dampfes erhöhen, d. h. man muß einen so hohen Dampfdruck haben, daß er sich dem Dampfdruck der kleinen Tropfen nähert.

Die Theorie der Beziehung zwischen Dampfdruck und Tropfenradius ist von *W. Thomson* ausgearbeitet worden. (34) Wenn wir eine kleine Menge der Flüssigkeit aus der ebenen Oberfläche herausheben und einem Tropfen einverleiben, so müssen wir eine gewisse Arbeit gegen die Oberflächenspannung leisten. Nennen wir den Tropfenradius  $r$ , die Oberflächenspannung  $\sigma$  und die Dichte der Flüssigkeit  $\rho$ , so ist diese Arbeit

gleich  $\frac{2\sigma}{\rho_1 r}$ . Wenn wir nun dieselbe Menge Flüssigkeit durch Destillation aus dem Tropfen, wo der Dampfdruck  $p_r$  ist, in die ebene Oberfläche, wo der Dampfdruck  $p$  ist, zurückbringen, so gewinnen wir die Arbeit  $\frac{RT}{M} \ln \frac{p_r}{p}$ , wo  $R$  die Gaskonstante und  $M$  das Molgewicht ist.

Diese beiden Energiebeträge müssen gleich sein. Da  $p_r$  und  $p$  nur wenig verschieden sind, können wir anstelle des Logarithmus  $\frac{p_r}{p} - 1$  schreiben. So kommen wir schließlich zu der Formel  $p_r = p + \frac{2\sigma}{\rho_1} \cdot \frac{\rho_v}{r}$ , d. h. der Dampfdruck des Tropfens ist gleich dem Dampfdruck der ebenen Oberfläche vermehrt um die Größe  $\frac{2\sigma}{\rho_1} \cdot \frac{\rho_v}{r}$ , wo  $\rho_v$  die Dichte des Dampfes ist.

Wenn wir den Zuwachs des Dampfdruckes für verschiedene Werte von  $r$  berechnen, z. B. für  $1\mu$ ,  $10\mu\mu$ , und  $1\mu\mu$ , so finden wir als prozentischen Zuwachs:

für $1\mu$	0,1%
„ $10\mu\mu$	10 %
„ $1\mu\mu$	100 %.

Eine merkliche Erhöhung des Dampfdrucks tritt also erst auf, wenn wir in das Gebiet kolloidaler Dimensionen gelangen; bei mikroskopischen Tropfen ist der Zuwachs noch sehr klein. Kommen wir aber in das kolloidale Gebiet, zu Tropfen, die nur noch aus einigen Molekeln bestehen, so wissen wir wiederum nicht, ob die Konstante  $\sigma$  der Oberflächenspannung wirklich unverändert bleibt, wie in der obigen Ableitung angenommen. Es ist wenig darüber bekannt, wahrscheinlich aber nimmt  $\sigma$  ab und  $p_r$  wächst nicht so stark wie oben berechnet. Die Zunahme des Dampfdruckes bei kleinen Tropfen ist also im ganzen nicht sehr groß, immerhin verhindert sie Kondensation bei schwachen Übersättigungsgraden. (35)

Der Dampfdruck der Tropfen, die sich bei der Kondensation bilden, kann auf verschiedene Weise herabgedrückt werden. Kondensation tritt ein, wenn der Tropfen an einem kleinen, festen Teilchen entsteht, z. B. an Rußteilchen, oder an Teilchen,

die sich in der entstehenden Flüssigkeit lösen. Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn die Kondensationskerne elektrisch geladen sind. *J. J. Thomson* hat die Theorie hierzu gegeben. (36) Unsere Formel für die Dampfdruckerhöhung läßt sich schreiben:

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma}{RT} \frac{M}{\rho_1 r}$$

wo  $M$  das Molgewicht ist. Wenn der Tropfen die Ladung  $e$  trägt, verwandelt sie sich in die folgende:

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{M}{RT \rho_1} \left( \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^2} \right).$$

Wenn wir den Effekt für ein einzelnes Elektron oder ein einwertiges Gasion zahlenmäßig berechnen, so finden wir, daß die Kondensation von Wasserdampf nach der Theorie bei einer Übersättigung von etwa 4,2 einsetzen muß.

Nach dieser Einleitung wollen wir die Erscheinungen betrachten, die sich zeigen, wenn feuchte Luft oder ein anderes feuchtes Gas plötzlich abgekühlt wird. *C. T. R. Wilson* in England hat sie sorgfältig studiert. (37) Die bequemste Art, ein Gasvolumen abzukühlen, besteht in einer plötzlichen Ex-

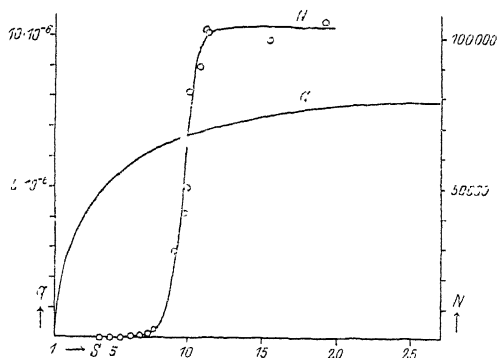


Fig. 4.

Kondensationen von Wasserdampf durch  
adiabatische Ausdehnung.

pansion, die so rasch vorgenommen wird, daß während der Be-

obachtungsdauer keine Wärme von außen in das System eintritt, mit anderen Worten einer adiabatischen Expansion. Aus der Volumenveränderung, dem Volumenverhältnis, kann man den Temperaturfall berechnen und daraus den Übersätti-

gungsgrad. Wenn Kondensation stattfindet, so erhöht sich die Temperatur infolge der bei der Verflüssigung frei werdenden Verdampfungswärme des Wassers, und die Kondensation kommt bei der Tem-



peratur zum Ende, wo der übrig gebliebene Wasserdampf gerade gesättigt ist.

Was wird geschehen, wenn eine gewisse Menge gesättigten Wasserdampfes in dieser Weise adiabatisch expandiert? (Fig. 4.) Bei Übersättigungen unter  $S = 4,2$

$$\left( S = \frac{\text{vorhandener Dampfdruck}}{\text{Dampfdruck des gesättigten Dampfes}} \right)$$

kondensiert sich nichts, wenn nicht Partikeln oder eine andere Verunreinigung im Dampf vorhanden ist. Sobald diese Staubteilchen dadurch entfernt sind, daß sie Wasser auf sich kondensiert haben und von den Tropfen umhüllt niedergesunken sind, findet keine Kondensation unterhalb des genannten Übersättigungsgrades statt. Steigert man die Übersättigung über diesen Wert hinaus, so erhält man im Intervall  $S = 4,2$  bis  $5,0$  Kondensation an den negativen Gasionen.

Steigert man das Volumenverhältnis noch weiter, so erhält man bei Übersättigungen  $5,8$  bis  $6,8$  auch an den positiven Ionen Übersättigungen. In gewöhnlicher Luft sind nicht viele Ionen enthalten, so daß bei Übersättigungen zwischen  $4,2$  und  $6,8$  die Zahl der gebildeten Tropfen gering ist. Das Kondensat ist regenähnlich. Wenn man zu Übersättigungen von etwa  $8$  kommt, so steigt die Tropfenzahl plötzlich zu einem sehr hohen Wert, von einigen Tropfen im ccm auf etwa  $100\,000$ , und bleibt dann fast konstant. Das Aussehen des Kondensats ist nicht mehr regenähnlich, sondern es gleicht einem dichten weißen Nebel und die Größe der Tropfen sinkt von  $20\,\mu$  auf  $0,6\,\mu$ . Natürlich ließe sich auch in dem Gebiete, in dem  $S$  unter  $8$  liegt, ein feinkörniges Kondensat erhalten, wenn man eine genügende Anzahl Gasionen künstlich einführt, indem man etwa Röntgenstrahlen oder Strahlungen radioaktiver Substanzen in das System einfallen ließe.

Nun erhebt sich die Frage: was für Kondensationskerne sind bei  $S > 8$  wirksam? Darüber wissen wir nicht viel, aber da es eine freiwillige Kernbildung ist, so sind die Kerne wahrscheinlich Aggregate von Wassermolekeln.

Neuerdings ist die Kondensation durch adiabatische Dampfexpansion von *Andrén* an anderen Stoffen als Wasser untersucht

worden. (38) Die Tropfenzahl an dem scharfen Knick der Kurve Fig. 4 scheint eine charakteristische Konstante des betreffenden Stoffes zu sein. Die Übersättigungszahl an dieser Stelle der Kurve hat für verschiedene Stoffe verschiedene Werte. Für Methylalkohol ist sie 4,0, für Äthylalkohol 2,5, für Propylalkohol 3,5, für Benzol 11,0 und für Wasser etwa 8,0. Die Tropfenzahl im ccm ist für diese Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge: 160 000, 300 000, 360 000, 190 000 und 100 000. Es ist einleuchtend, wie wichtig diese Resultate für das Verständnis des Kondensationsvorganges in Gasen sind. Wenn wir ebensolche Zahlen für Metaldämpfe bestimmen könnten, würden wir sicher heute viel mehr über die Bildung der Metallkolloide wissen.

Eine Anschauung, wie sich die Kerne in Gasen freiwillig bilden, kann wahrscheinlich auf Grund der *Maxwellschen* Verteilungskurve gewonnen werden. Wenn die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln, d. h. die Temperatur, gegeben ist, so entspricht ein bestimmter Teil der Kurve Molekeln mit einer Geschwindigkeit unterhalb einer bestimmten Grenze  $v_1$ , und diese Molekeln müssen bei einem bestimmten Übersättigungsgrad eine bestimmte Anzahl Aggregate beistellen, die als Kondensationskerne wirken können. (39)

Die Bildung von Nebeln, die aus flüssigen Tropfen in einem Gas bestehen, ist der bekannteste Kondensationsvorgang im Gas, aber für den Kolloidchemiker haben andere Prozesse größeres praktisches Interesse. Das sind die Kondensationen von Metaldämpfen in Gasen. Einer der einfachsten hierhergehörigen Vorgänge ist von *Kohlschütter* studiert worden. Er erhitzte Metalle in verschiedenen Gasen und sammelte die Kondensate auf Glas- oder Quarzplatten (40), ferner verdampfte er Metalle, indem er sie einem Bündel intensiver Anodenstrahlen aussetzte, und sammelte das Kondensat (41). Das zu verdampfende Metall diente dabei als Kathode in einem Entladungsrohr. Wenn die Kathode von einem Strom positiv geladener Teilchen getroffen wird, so entsteht an den Punkten, wo die Teilchen aufschlagen, ein plötzlicher, ungeheurer Temperaturanstieg und infolgedessen eine plötzliche Verdampfung des Metalls. Ein Teil des verdampften Metalls kann auf einer Glasplatte nahe an der Kathode aufgefangen werden. (*Kohlschütter* u. *Ehlers*, *Kohlschütter* u. *Noll.*)

Fig. 5 zeigt den Einfluß von Gasart und Gasdruck auf Zink-kondensate in Wasserstoff und Stickstoff. Die Drucke sind 50, 300 und 700 mm. Man sieht, daß die Größe der Teilchen zunimmt, wenn der Druck abnimmt, und daß bei gleichen Drucken die Kondensate in Wasserstoff gröber sind als in Stickstoff. Es ergab sich die Regel, daß der Dispersionsgrad mit dem Molargewicht

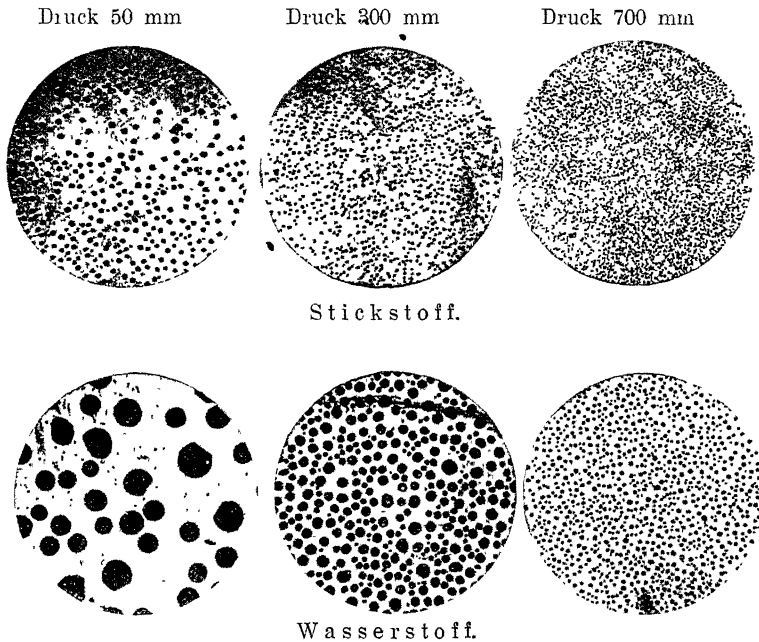


Fig. 5.

Teilchen, erhalten bei der Kondensation von Zinkdampf in Stickstoff und Wasserstoff von verschiedenem Druck. (Nach *Kohlschütter*.)

des Gases und mit dem Druck steigt. Beim Vergleich verschiedener Metalle fand *Kohlschütter*, daß der Dispersitätsgrad um so höher ist, je schwerer flüchtig das Metall. Das heißt, je größer die Übersättigung, desto kleiner werden die Teilchen im Kondensat. Natürlich sind das keine regelrechten kolloiden Lösungen, die sich auf dem Glase niederschlagen, aber wir sehen, wie die verschiedenen Faktoren den Dispersitätsgrad beeinflussen.

In meinem Laboratorium hat *Nordlund* Quecksilbersole durch Einführung übersättigten Quecksilberdampfes in Wasser

argestellt. (42) Wenn der Quecksilberdampfstrahl in Wasser inströmt, so findet die Kondensation wahrscheinlich in der Gasphase statt, in dem Gemisch von Quecksilber und Wasserdampf. Die kleineren der hierbei gebildeten Teilchen bleiben im Wasser schweben.

Das mächtigste Hilfsmittel zur Metallverdampfung und zur Erzeugung von Metallgas ist der elektrische Bogen. Eine ganze Reihe von Verfahren zur Erzeugung von Kolloiden haben zur gemeinsamen Grundlage, daß der Lichtbogen Metallgas liefert, dieses in einem gasförmigen Medium kondensiert wird und die entstandenen Teilchen in eine Flüssigkeit eingeführt werden.

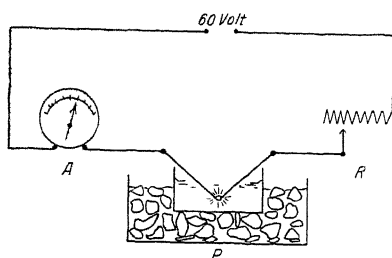


Fig. 6.

Bildung von Kolloiden mittels des freien Gleichstrom-Lichtbogens.

Wenn ein Lichtbogen zwischen zwei Silberdrähten bei beispielsweise 110 Volt überspringt, so entsteht Silbergas, das sich den umgebenden kalten Gasen beimischt und sich dabei in feinen Teilchen kondensiert. (43) Wenn der Bogen unter der Oberfläche einer Flüssigkeit, z. B. Wasser oder Alkohol, brennt, so findet die Kondensation

schneller statt als in Gas und die Teilchen werden von der Flüssigkeit zu einer kolloiden Lösung aufgenommen. (Fig. 6.)

Dieses Verfahren, Kolloide mittels des in eine Flüssigkeit getauchten Lichtbogens zu erzeugen, ist 1898 von *Bredig* entdeckt worden. (44) Ein genaueres Studium des Vorganges ergibt, daß die Eigenschaften des Sols weitgehend von den elektrischen und thermischen Bedingungen des Bogens abhängig sind. Bei der ursprünglichen *Bredig*schen Versuchsanordnung brannte der Gleichstrom-Bogen ungeschützt in der Flüssigkeit. Die Konzentration des Silberdampfes bleibt dann niedrig, andererseits wirkt ein solcher Bogen verhältnismäßig stark zersetzend auf das umgebende Dispersionsmittel, z. B. Alkohol. Das erhaltene disperse System weist infolgedessen keinen sehr hohen Dispersitätsgrad auf und ist ziemlich unrein.

Wenn der Bogen eingeschlossen wird, so daß die Oberfläche der Elektrode gegen die kühlende Wirkung der Flüssigkeit iso-

liert wird, so kann man die Konzentration des Metaldampfes beträchtlich steigern und gleichzeitig die Zersetzung des Dispersionsmittels vermeiden. Das Resultat ist, daß wir einen viel höheren Dispersitätsgrad und ein reineres und konzentrierteres Sol gewinnen. (45)

Fig. 7 gibt das Gerippe der Anordnung. Die beiden Silberdrähte sind in ein Quarzrohr eingeschlossen, das an der Stelle des Bogens ein Loch hat. Ein solcher Bogen gibt eine hohe Kon-

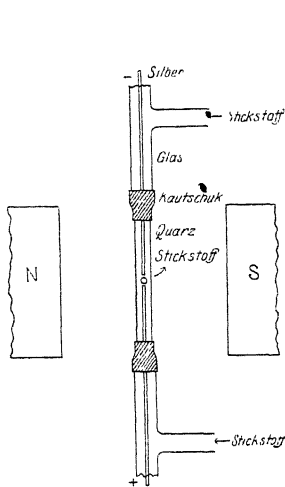


Fig. 7.  
Erzeugung von Silberdampf mittels des eingeschlossenen Bogens.

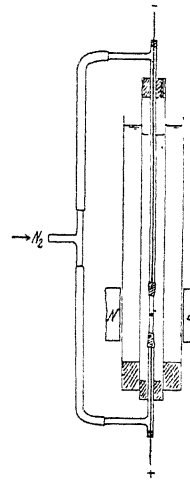


Fig. 8.  
Bildung von Kolloiden mittels eingeschlossenen Bogens.

zentration des Silberdampfes, der durch Stickstoffdruck aus dem Loche herausgeblasen wird. Auch ein magnetisches Feld kann zur Hilfe genommen werden, um das Silbergas auszublasen. Wenn das Kondensat auf einer Glasplatte gesammelt wird, so zeigt sich, daß der Dispersitätsgrad viel höher ist, als wenn ein freier Bogen in Stickstoffgas brennt. Wird die ganze Anordnung in eine Flüssigkeit, z. B. Äthylalkohol, getaucht (Fig. 8), so nimmt diese das kondensierte Silber auf und es entsteht ein Silberkolloid von viel höherem Dispersitätsgrad, als das vom freien Bogen erzeugte. Der eingeschlossene Bogen fordert eine ziemlich hohe Spannung, etwa 500 Volt, und eine geringe Strom-

stärke, etwa 1 amp. damit der Bogen genügend lang wird und damit die Elektroden nicht schmelzen.

Es ist von Interesse, das Spektrum des freien und des geschützten Bogens zu vergleichen. Fig. 9 Tafel I zeigt das Spektrum des ungeschützten freien Bogens, in Alkohol brennend (a), das Spektrum des Silberbogens in Stickstoff (b) und das Spektrum des geschützten Silberbogens im Quarzrohr (c). Der freie Bogen gibt nicht nur die Silberlinien, sondern auch breite Kohlenstoffbanden, die eine starke Zersetzung des Dispersionsmittels anzeigen. Das Spektrum c des geschützten Bogens zeigt nur die Silberlinien und ein kurzes Stück kontinuierliches Spektrum, das von glühenden Silber- und Quarzteilen ausgesandt wird, aber keine Spur von Kohlenstoffbanden.

Wie schon bemerkt, besteht ein beträchtlicher Unterschied in der Größe der Teilchen zwischen Solen, die mit dem freien und die mit dem geschützten Bogen erzeugt sind. Die Teilchen der ersten sind etwa 40  $\mu\mu$ , die der zweiten dagegen 4 bis 5  $\mu\mu$  groß.

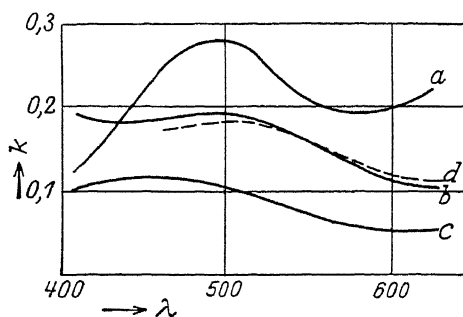


Fig. 10.

Lichtabsorption in Gold-Äthylalkosolen. a bereitet mittels des freien Gleichstrombogens, b und c mittels des eingeschlossenen Gleichstrombogens; d durch Reduktion.

Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich in der Lichtabsorption und folglich in der Farbe zwischen den beiden Sol-Arten. Fig. 10 gibt die Lichtabsorption einiger Goldsole wieder. Der freie Bogen in Alkohol gibt die Kurve a, das Sol ist blauviolett gefärbt. Der eingeschlossene Bogen gibt die Kurven b und c, braunrote und gelbrote Sole, die dem feinkörnigen Goldsol

sehr ähneln, das man erhält, wenn man eine Goldchloridlösung in Wasser mit Phosphor reduziert (Kurve d).

Einer der Nachteile des eingeschlossenen Bogens ist der, daß das Quarzrohr so heiß wird, daß  $\text{SiO}_2$ -Dämpfe entstehen, die auch kondensiert werden und einen Teil unserer kolloiden Lösung bilden. Hoffentlich gelingt es, ein noch schwereres flüchtiges

Material zu finden, z. B. Tonerde, und so die Verunreinigung aus dem Rohr zu vermeiden. Eine andere Schwierigkeit ist die, daß wir den eingeschlossenen Bogen nicht zur Bereitung von Metallsolen leicht schmelzender Metalle benutzen können, wenigstens nicht in seiner gegenwärtigen Form, weil die Elektroden zu rasch schmelzen.

Wir gehen jetzt zum Wechselstrom-Lichtbogen über. Die Art der von diesem Bogen erzeugten Kolloide hängt weitgehend von der Periodenzahl des Stroms ab. Mit einem gewöhnlichen Niederfrequenzstrom von 15—60 Perioden erhält man fast dieselben Kolloide wie mit Gleichstrom. Ein bestimmter Unterschied ist allerdings vorhanden. Die dispersen Systeme, die der Wechselstrombogen erzeugt, bestehen aus zwei Arten Teilchen —feineren und gröberen. Die Verteilungskurve zeigt den Typus der Fig. 11. Hier ist der Radius  $r$  die Abszisse und die Ordinate

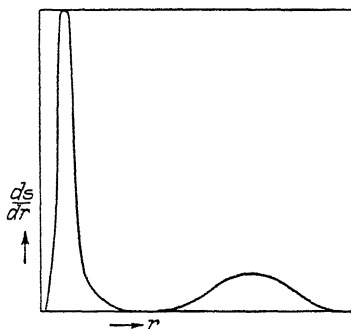


Fig. 11.  
Größenverteilung der Teilchen  
in einem Metallsol, mittels  
Wechselstromlichtbogen  
gewonnen.

ist eine Funktion  $\frac{ds}{dr}$ , die das Gewicht der Teilchen angibt, deren Radien je zwischen bestimmten Werten liegen. (46) Der gröbere und der feinere Teil des Systems ist durch eine Lücke getrennt. Bei dem Gleichstrombogen ist die Bildung größerer Teilchen sehr unregelmäßig. Geht man zum Wechselstrombogen über, so nimmt der gröbere Teil zu und wird regelmäßiger. Wahrscheinlich entstehen die größeren Teilchen aus geschmolzenen Partikeln und offenbar bilden sie sich bei den Unterbrechungen.

Was nun die Abhängigkeit von der Frequenz anlangt, so entsteht bei 50 Perioden ein Kolloid von fast den gleichen Eigenschaften wie bei Gleichstrom; bei 500 beginnt eine fast unmerkliche Veränderung der Eigenschaften; bei 1000 werden die Teilchen etwas kleiner als bei Gleichstrom und die Zahl der groben Teilchen wächst ein wenig. (46) Erst wenn wir zu hochfrequenten Wechselströmen von  $10^5$ — $10^7$  Perioden übergehen, haben wir

eine ganz deutliche Veränderung in den Eigenschaften des Kolloides. (47) Verschiedene Methoden können dazu dienen, solche hochfrequenten Ströme zu erzeugen.

Ein Schwingungskreis wird aus dem Kondensator C (Fig. 12) von passender Kapazität und der Funkenstrecke S gebildet, an der das Kolloid erzeugt wird. Die elektrische Energie kann einem Induktorium entnommen werden (Methode 1) (47) (Fig. 12, 1),

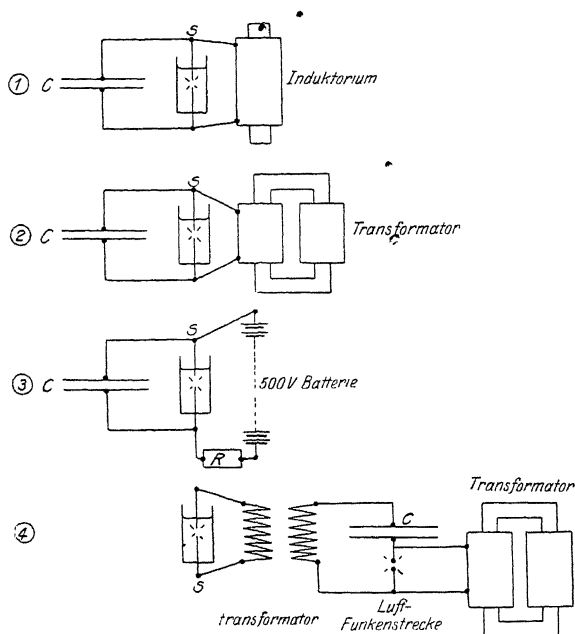


Fig. 12.

Bildung von Kolloiden mittels des Hochfrequenz-Lichtbogens.

einem gewöhnlichen Umformer (Methode 2) (48) (Fig. 12, 2) oder einem Gleichstrom von genügend hoher Spannung (Methode 3) (49) (Fig. 12, 3). Die ersten beiden Anordnungen geben gedämpfte Schwingungen, die dritte nahezu ungedämpfte. In manchen Fällen ist es wünschenswert, die Schwingungen dem kolloid-erzeugenden Funken über einen Hochfrequenz-Transformator zuzuführen (Methode 4) (Fig. 12, 4). Verschiedenartige Funkenstrecken sind für den kolloid-erzeugenden Funken benutzt worden. Fig. 13 zeigt ein Funkenmikrometer, das der Verfasser bei



seinen ersten Untersuchungen über den Wechselstrom-Lichtbogen benutzt hat.

Die mit dem hochfrequenten Bogen erzeugten Sole sind feinkörniger und reiner als die im Gleichstrom oder im Niederfrequenz-Wechselstrom erzeugten. Ein Gleichstrombogen-Cadmiumsöl z. B. sieht im auffallenden Lichte grau aus zum Zeichen eines verhältnismäßig niederen Dispersitätsgrades, während ein Hochfrequenzbogen-Cadmiumsöl schwarz ist, was einen hohen Dispersitätsgrad anzeigt.

Folgende Versuche zeigen, um wie viel reiner die Sole sind, die im oszillatorischen Bogen bereitet sind, als die im Gleichstrombogen bereiteten. *Nordlund* fand im Laboratorium des Verfassers, daß die elektrische Leitfähigkeit eines im Hochfrequenzbogen bereiteten Quecksilberhydrosols niedriger ist als die Leitfähigkeit des als Dispersionsmittel benutzten Wassers. Dagegen ist die Leitfähigkeit eines mit demselben Wasser im Gleichstrombogen bereiteten Hydrosols größer als die des Wassers. (50) *Pope* fand, daß die Leitfähigkeit reinen Äthylalkohols in indifferenten Atmosphäre abnimmt, wenn Cadmium darin durch den oszillatorischen Bogen dispergiert wird. Bei der Erzeugung von Metallkolloiden durch den oszillatorischen Bogen läuft offenbar nur eine so geringe Zersetzung des Dispersionsmittels und eine so schwache chemische Einwirkung auf das Metall nebenher, daß die Adsorption der in der Flüssigkeit anwesenden Verunreinigungen an den Kolloidteilchen den durch den Lichtbogen verursachten Zuwachs an Verunreinigungen mehr als aufwiegt. Dagegen ist beim Gleichstrombogen die Menge der entstehenden fremden Bestandteile so groß, daß tatsächlich eine Steigerung der Leitfähigkeit eintritt, trotz der Adsorption.

Die beiden Produkte des Bogens, das grobe und das feine, sind im Laboratorium des Verfassers von *Börjeson* studiert worden. (51) Er verstäubte mit dem oszillatorischen Bogen Cad-

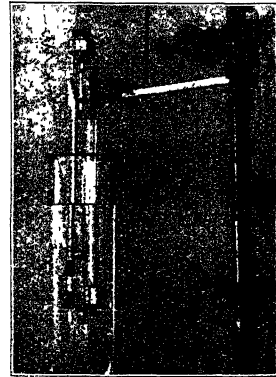


Fig. 13.  
Funkenmikrometer  
für die Bereitung von  
Kolloiden mittels des  
Hochfrequenzbogens.

mium in Äthylalkohol und fand die Größe der groben Teilchen zwischen  $25\ \mu$  und  $0,5\ \mu$ , während die durchschnittliche Größe der feinen Teilchen etwa  $5\ \mu$  ist. Vermutlich ist dieser Teil des dispersen Systems, der wirklich kolloide Teil, durch Verdichtung des Metallgases entstanden und der grobe Teil durch Einwirkung der Flüssigkeit auf geschmolzenes Metall. Einige Versuche, die *Börjeson* an Legierungen angestellt hat, sprechen sehr für diese Ansicht. Die Elektroden waren Legierungen aus Metallen von verschiedenem Siedepunkt, z. B. Gold und Cadmium. Im Bodensatz fand sich das höher siedende, im Sol das niedriger siedende Metall angereichert (Tabelle 1), was beweist, daß der feinkörnige Anteil des Sols durch Kondensation von siedendem Metall entstanden ist. Der Bodensatz muß aus dem übrigbleibenden, an seinen flüchtigen Bestandteilen verarmten Metall entstanden sein.

Tabelle I.  
Zerstäubung von Legierungen durch den  
oszillatorischen Lichtbogen.

Bestandteile und Siedepunkte	Verhältnis der Bestandteile			
	In den Elektroden	Im Bodensatz		Im Kondensat
		Grobe Fraktion	Feine Fraktion	
Au (2500°) — Cd (780°)	0,84	1,7	3,0	0,52
Au (2500°) — Sn (2270°)	0,74	0,75	0,81	0,71
Bi (1420°) — Cd (780°)	1,0	1,4	2,0	0,77

Wie die Tabelle zeigt, ist der feine Anteil des Sediments reicher an dem schwerflüchtigen Metall als der grobe Anteil. So muß es sein, wenn die geschmolzenen Kügelchen einige Zeit im Lichtbogen schweben bleiben, ehe sie in die Flüssigkeit geschleudert werden. Während dieser Zeit verdampft Metall von der Oberfläche der Kügelchen, und die mit der größten relativen Oberfläche, d. h. die kleinsten, verlieren verhältnismäßig am meisten von ihrer Substanz. Auf diese Weise reichert sich das höher siedende Metall in den feinsten Teilen des Sediments am meisten an.

Der Prozentsatz grober Teilchen nimmt mit wachsender Kapazität zu. Bei Cadmium in Äthylalkohol sind es etwa 20%

bei einer Kapazität von 0,0004 Mikrofarad, 40% bei 0,003 M. F. und 55% bei 0,09 M. F. Er nimmt ferner mit sinkendem Schmelzpunkt des Metalls zu, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

Bodensatz bei oszillatorischer Metallzerstäubung.

Dispersionsmittel: Äthylalkohol.

Kapazität: 0,003 M. F.

Stromstärke: 1,5 amp.

Metall	% Bodensatz	Schmelzpunkt der Elektroden
Pt	20,2	1700°
Au	25,8	1064°
Zn	41,0	419°
Cd	41,6	320°
Sn	56,8	232°
Bi	59,3	268°

Der Gewichtsverlust der Elektroden ist dem Quadrat der effektiven Stromstärke roh proportional, und ist von Metall zu Metall sehr verschieden. Fig. 14 gibt diese Abhängigkeiten graphisch wieder, für den Fall des ungedämpft schwingenden Bogens, Methode 1.

Um die Wirkung der verschiedenen Arten des Lichtbogens kennen zu lernen, haben wir die Menge des unter verschiedenen elektrischen Bedingungen gebildeten Kolloids bestimmt und haben auch die Zersetzung des Dispersionsmittels gemessen.

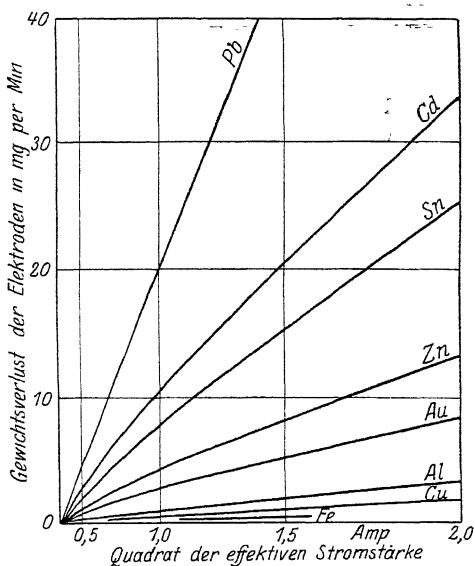


Fig. 14.

Metallzerstäubung im Hochfrequenzbogen. Das Diagramm zeigt die Zerstäubung in Abhängigkeit vom Quadrat der effektiven Stromstärke im Schwingungskreis.

Niedrige Selbstinduktion, hohe Kapazität und geringe Bogenlänge scheinen für die Bildung reiner Sole günstig zu sein.

Mit Hilfe von *Zsigmondys* Keimmethode konnte *Börjeson* die Teilchengröße in Solen messen, die mit dem oszillatorischen Bogen gemacht waren. Er fand keine großen Unterschiede in der ursprünglichen Größe der Teilchen, d. h. im primären Dispersionsgrad, dagegen wechselt der sekundäre Dispersionsgrad, d. h. die Aggregation der Primärteilchen — sehr mit den Versuchsbedingungen. Geringe Geschwindigkeit der Kolloidbildung und niedrige Temperatur scheinen einen hohen sekundären Dispersionsgrad zu begünstigen. Tabelle 3 gibt einige Werte der primären Teilchengröße.

Tabelle 3. \*  
Teilchengröße in Solen, dargestellt durch  
oszillatorischen Lichtbogen.  
Dispersionsmittel: Äthylalkohol.  
Temperatur — 75°.

Metall	Teilchenradius in $\mu\mu$
Au	2,8
Zn	2,9
Pt	3,8
Cd	5,0

Wenn wir nun zu erklären versuchen, warum im oszillatorischen Lichtbogen ein feinkörnigeres Kolloid entsteht als im Gleichstrom, so müssen wir uns daran erinnern, daß die Strommessung mit dem Hitzdraht-Ampereometer einen Mittel- oder Durchschnittswert ergibt. Beim oszillatorischen Bogen ist der Strom immer nur einen Augenblick geschlossen. Nur während eines kleinen Bruchteils der Zeit ist der Bogen in stabilem Zustand. Wenn man die momentane Intensität des oszillatorischen und des Gleichstrombogens berechnet, so findet man, bei gleichem Mittelwert, im oszillierenden Bogen sehr viel höhere Momentwerte. Genau lassen sie sich schwer berechnen, aber zweifellos kann man momentane Stromstärken von 100 amp annehmen, wenn die durchschnittliche Stromstärke nur 2 amp beträgt. Die Folge muß eine gewaltige Verdampfung in kurzer Zeit sein, also eine starke Übersättigung mit nachfolgender plötzlicher Kondensation, wenn der Bogen abreißt.

Methode 2, die den Wechselstrom einem Niederfrequenz-Transformator entnimmt, ist von *Bodforss* und *Frölich* studiert worden. Methode 3 geht auf eine Beobachtung des Verfassers zurück, daß man unter bestimmten Bedingungen ungedämpfte Schwingungen erhält, einfach dadurch, daß man an den Wechselstromkreis eine Gleichstromspannung von 400–500 Volt legt. Sie ist von *Börjeson* in dem Laboratorium des Verfassers bearbeitet worden. Bei Anwendung von 500 Volt ist die Größe des Widerstandes  $R$  (Fig. 12) zweckmäßig etwa 300 Ohm, was im Gleichstromkreis eine Stromstärke von etwa 0,1 Amp gibt, wenn der Bogen brennt, und etwa 2 Amp effektive Stromstärke im Wechselstromkreise, bei einer Kapazität von  $4 \cdot 10^{-3}$  MF.

Dieser Bogen liefert mehr Metallkolloid je Einheit wirklicher Stromstärke und weniger Zersetzungsprodukte des Dispersionsmittels je Einheit Metallkolloid, als der gedämpfte Wechselstrombogen. Was die zerstäubten Mengen der verschiedenen Metalle betrifft, so ist die Reihenfolge nicht ganz dieselbe wie beim gedämpften oszillatorischen Bogen. Diese Reihenfolge scheint durch geringe Veränderungen der elektrischen Bedingungen des Bogens leicht beeinflußbar zu sein.

Tabelle 4 gibt einen Vergleich der Zerstäubung durch Methode 1, 2 und 3, nach Messungen des Verfassers, von *Börjeson* und von *Bodforss* und *Frölich*. Die Zahlen sind nicht streng vergleichbar, weil elektrische Bedingungen und Dispersionsmittel verschieden waren.

Tabelle 4.  
Zerstäubung in Wechselstromlichtbogen verschiedener Art.

Metall	Zerstäubung		
	Gedämpfter Wechselstrom		Ungedämpfter Wechselstrom
	Induktorium	Niederfrequenz-Transformator	
Pb	45	28	64
Bi	33	21	75
Sb	25	18	130
Cd	21	13	48
Zn	8	4,8	25

Methode 3, die Methode des ungedämpften oszillatorischen Bogens, gibt reinere Sole als Methode 1. Die Schwierigkeit ist aber, bei den hohen entstehenden Solkonzentrationen Koagulation zu vermeiden, die hier leichter auftritt als bei Solen, die nach Methode 1) und 2) dargestellt sind.

Methode 4 ist von *Kraemer* und dem Verfasser im chemischen Laboratorium der Universität Wisconsin durchgearbeitet

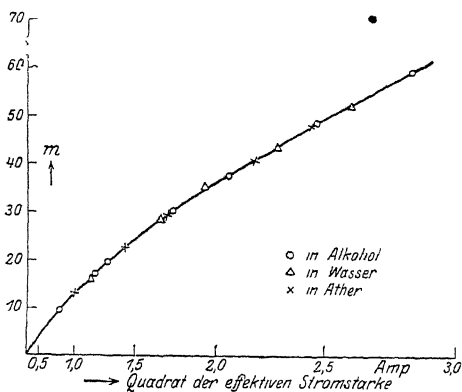


Fig. 15.

Zerstäubung von Kadmium mittels des Hochfrequenztransformators.

keine anderen metallischen Teile des Stromkreises in Berührung mit dem Dispersionsmittel stehen. Bei Methode 4 sind diese Vorichtsmaßnahmen überflüssig. Die Zersetzung des Dispersionsmediums ist beträchtlich geringer als bei den anderen Methoden. Es ist interessant, daß bei Methode 4 die Zerstäubung vom Dispersionsmittel unabhängig ist. Fig. 15, die einige Messungen von *Kraemer* wiedergibt, veranschaulicht diese Tatsache für Cadmium in Äthylalkohol, Äthyläther und Wasser. Tabelle 5 gibt einen Vergleich zwischen den Wirkungsgraden der Methoden 2, 3 und 4. nach *Kraemers* Messungen.

worden. Sie hat den großen Vorzug, von der Leitfähigkeit des Dispersionsmittels fast unabhängig zu sein. Wenn man nach einer der Methoden 1, 2 oder 3 in Dispersionsmitteln von verhältnismäßig guter Leitfähigkeit arbeitet, z. B. in Wasser oder wässrigen Lösungen, so muß man die Elektrodenoberfläche so klein wie möglich machen und den Funken so anordnen, daß

Tabelle 5.

Vergleich zwischen den Wirkungsgraden verschiedener Arten  
des oszillatorischen Bogens.

Elektroden: Cadmium.

Dispersionsmittel: Äthylalkohol.

Kapazität: 0,005 Mikrofarad.

Methode	Prozent Bodensatz	$v_0/m$	$v_0/m_{\text{coll}}$
2	38,5	1,60	2,60
3	30,0	1,43	2,04
4	54,0	0,46	1,00

Unter Bodensatz ist der grobkörnige Teil des gebildeten Systems zu verstehen.  $v_0$  ist die Anzahl der in der Minute entwickelten ccm Gas (bei 0° und 760 mm), die ein Maß für die Zersetzung des Dispersionsmediums ist.  $m$  ist der Gewichtsverlust der Elektroden, mg/Minute.  $v_0/m$  ist daher die Zersetzung je mg zerstäubtes Metall und  $v_0/m_{\text{coll}}$  die Zersetzung je mg feinkörniger Teilchen, d. h. je mg erzeugtes Kolloid.

Mittels des oszillatorischen Bogens haben wir kolloide Lösungen aller zugänglichen Metalle, selbst der Alkalimetalle, darstellen können. Als Dispersionsmittel dieser sehr leicht angreifbaren Metalle kann man Äthyläther verwenden. Der Äther muß sehr rein sein, wasserfrei natürlich, und frei von Sauerstoff. Man muß Wasserstoff durchleiten und ihn in Berührung mit Natrium halten, um Feuchtigkeit auszuschließen. Auch so ist es schwer, genügend reinen Äther zu erhalten; deshalb ziehen wir vor, auf etwa  $-100^\circ \text{C}$  zu kühlen und dadurch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen herabzusetzen. Diese Temperatur läßt sich mit Hilfe einer Mischung von flüssiger Luft

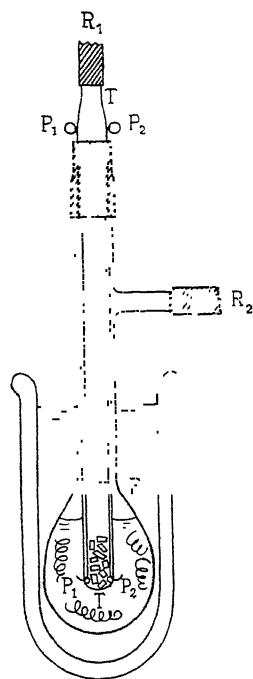


Fig. 16.  
Apparat zur  
Bereitung von  
Organosolen der  
Alkalimetalle  
mittels des  
Hochfrequenz-  
bogens.

mit absolutem Alkohol leicht aufrechterhalten. Fig. 16 zeigt eine zweckmäßige Form des Zerstäubers zur Bereitung eines Natriumsols. Flasche F enthält einen Vorrat reinen Äthers und etwas Natriumdraht, das Rohr T Natriumstücke, lose zwischen zwei Platindrähten geschichtet, die als Elektroden dienen. Bei  $R_1$  tritt reiner Wasserstoff ein. Der Wasserstoff tritt in Blasen durch die Löcher  $P_1$  und  $P_2$ , treibt die Luft aus und tritt bei  $R_2$  aus. Wenn alle Luft ausgetrieben ist, wird  $R_2$  geschlossen und bei  $R_1$  schwach gesogen, um den Äther in die Röhre T herauf-

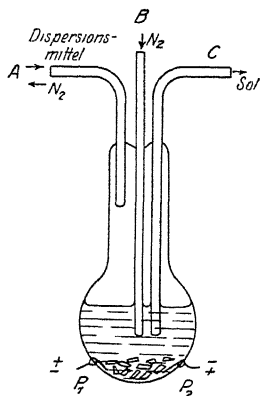


Fig. 17.

Apparat zur Bereitung reiner Sole verschiedener Metalle mittels des Hochfrequenzbogens.

zuziehen. Dann werden die Platindrähte an den Wechselstromkreis gelegt und der Apparat leicht geklopft, um den Funken in Gang zu bringen. Das Natriumsol ist im durchfallenden Lichte purpurn, wenn es frisch ist, und wird mit der Zeit blau, wenn es allmählich koaguliert.

Eine ähnliche Anordnung kann zur Bereitung verschiedener Metallsol dienen, wenn ein hoher Reinheitsgrad verlangt wird. (Fig. (17.)) Das Metall, das zerstäubt werden soll, bildet eine lockere Schicht zwischen den beiden eingeschmolzenen Platindrähten  $P_1$  und  $P_2$ . Durch A kann reines Dispersionsmittel in die Flasche hineindestilliert werden und durch die Rohre A und B kann die Luft durch ein geeignetes indifferentes Gas ersetzt werden. Das Sol kann durch das Rohr C abgezogen werden. Die Funken zwischen den Platindrähten und den ihnen anliegenden Metallstücken können vernachlässigt werden, wenn das zu untersuchende Metall sehr viel leichter als Platin zu zerstäuben ist. Andernfalls muß man eingeschmolzene Elektroden aus demselben Metall benutzen.

Es ist noch viel Arbeit zu leisten, ehe die Eigenschaften der metallischen Organosole ganz bekannt sein werden. Untersuchungen, die *Pope* neuerdings im Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat, haben die Bedeutung geringfügiger Verunreini-



gungen recht deutlich gezeigt. Bei Cadmium ist Kohlensäure besonders wirksam.

Noch andere Kondensationsvorgänge in Gasen sind untersucht worden, aber sie sind augenblicklich weniger wichtig für den Kolloidchemiker. Die Übersättigung, die zur Bildung disperser Systeme notwendig ist, kann durch gewöhnliche chemische Reaktionen oder durch eine photochemische Reaktion zustande kommen. *Tyndall* z. B. hat mit Mischungen von Amylnitritdampf und Salzsäuregas Versuche gemacht und so Nebel von verschiedenem Dispersitätsgrad erhalten, aber diese Vorgänge sind bisher noch nicht weiter verfolgt worden.

**Kondensation in Flüssigkeiten.** Ich habe schon erwähnt, daß die zwei wichtigsten Dinge bei jedem Kondensationsprozeß sind: 1) Die Anzahl der vorhandenen Kondensationskerne und die Art ihrer Entstehung, und 2) die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen. Da die Teilchen in kolloiden Lösungen meistens kristallinisch sind, können wir hierfür auch Kristallisationsgeschwindigkeit sagen.

Ehe ich im Einzelnen die verschiedenen Verfahren schildere, nach denen man mittels Kondensation in Flüssigkeiten kolloide Lösungen herstellt, will ich einen kurzen Überblick über Untersuchungen geben, die das Ziel hatten, die Geschwindigkeit der Keimbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten zu messen. Diese Untersuchungen werfen Licht auf die Verfahren, die hier zu besprechen sind.

Die Geschwindigkeit, mit der in einer Schmelze Kerne entstehen, hat bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum.

Fig. 18 gibt als Beispiel *Tammann's* Kurve für Piperin. (52) Die Bildungsgeschwindigkeit der Keime wird von Beimengungen beeinflusst. In Betol vergrößern Salizylsäure und Rohrzucker die Bildungsgeschwindigkeit, Anissäure setzt sie herab. Von dem

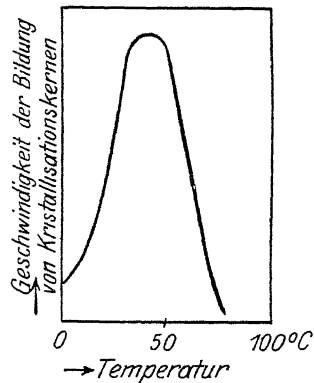


Fig. 18.

Kristallbildung bei Piperin in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mechanismus dieser Einwirkung wissen wir allerdings sehr wenig.

Die freiwillige Bildung von Kristallisationskernen in der Schmelze kann zu der Verteilungskurve der molekularen Geschwindigkeiten in Beziehung gebracht werden. (Fig. 19.) Wahrscheinlich gibt es einen bestimmten Streifen von Geschwindigkeiten, die für die Bildung der Kerne besonders günstig sind.

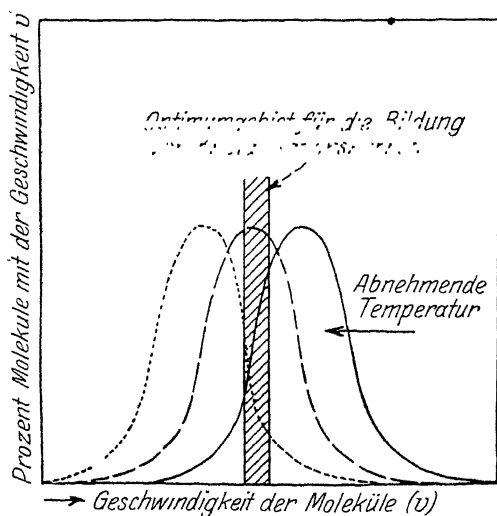


Fig. 19.

Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und freiwillige Kristallkernbildung.

Wenn die Geschwindigkeit zu groß ist, so werden die Moleküle nicht aneinander haften bleiben, wenn sie zu klein ist, so wird die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße zu klein. Wenn die Temperatur sinkt, so verschiebt sich die Verteilungskurve in der Pfeilrichtung und die Bildungsgeschwindigkeit steigt; ist sie durch das Maximum gegangen, so muß sie wieder sinken. (53)

Die Keimbildungsgeschwindigkeit in Lösungen kann ähnlich behandelt werden, wie in übersättigten Dämpfen. (54) Die Löslichkeit der kleinen Teilchen muß größer sein als die Löslichkeit einer ebenen Oberfläche des Stoffes, und wir kommen zu ganz derselben Gleichung, wie wir sie für die Beziehung zwischen Dampfdruck und Tropfenradius gefunden haben, nämlich  $\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2 \sigma M}{RT \rho r}$ , wo  $S_r$  die Löslichkeit eines Tropfens vom Radius  $r$  ist. Daher kann die Kristallisation erst einsetzen, wenn die Übersättigung der Lösung einen bestimmten Wert erreicht hat. (Wilh. Ostwald.)

Auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen verändert

sich mit der Temperatur. Die Bildungsgeschwindigkeit der Kerne und die Kristallisationsgeschwindigkeit scheinen von einander unabhängig zu sein. *Freundlich* führt zwei Stoffe von nahezu gleichem Schmelzpunkt an, Piperonal vom Schmelzpunkt  $37^{\circ}$  und Apiol vom Schmelzpunkt  $30^{\circ}$ . Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist bei beiden sehr klein, etwa 7 mm in der Minute bei  $0^{\circ}$ . Dagegen erweist sich die Bildungsgeschwindigkeit der Keime sehr verschieden. Apiol kann stundenlang auf  $0^{\circ}$  gehalten werden, ohne Kernbildung. Dagegen kann Piperonal kaum auf  $0^{\circ}$  gebracht werden, ohne daß es erstarrt.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit weist große Unterschiede auf. Die sogenannte lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wird in der Weise gemessen, daß die Substanz in ein enges Glasrohr eingeschlossen wird, die Kristallisation an einem bestimmten Punkt angeregt und die Ausbreitung des erstarrten Teiles verfolgt wird. Man findet so für Phosphor 60 000 mm, für Wasser etwa 7000 mm, für Salol 1 mm in der Minute. (55)

Beimengungen haben einen großen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schmelzen. *Freundlich* hat gefunden, daß die Verzögerung nach der Adsorptionsformel verläuft, d. h. sie hängt ab von der Menge der Fremdstoffe, die an den Kriställchen adsorbiert werden. Benzophenon, das mit Brenzkatechin verunreinigt ist, zeigt das sehr deutlich (Tabelle 6). (56)

Tabelle 6.

Verzögerung der Kristallisation durch Fremdstoffe.  
Benzophenon + Brenzkatechin.

Mol Brenzkatechin in 100 Mol Benzophenon = c	Relative Verzögerung der Kristallisationsgeschwindigkeit	
	beobachtet	berechnet nach der Formel $0,2884 c^{0,4645}$
0,25	50,0	50,5
1	43,5	42,3
2	36,5	35,8
4	26,1	26,8
8	13,4	14,3

Metallionen, z. B. die Ionen der Alkalimetalle, haben einen ausgesprochenen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Wasser, wie *Waltons* Untersuchungen gezeigt haben. Diese Wirkung scheint mit der Hydratation der Ionen parallel zu gehen. Wir finden die Reihe Li, Na, K mit abnehmender Wirkung vom Li zum K. (57)

Die Kristallisationsgeschwindigkeit in Lösungen ist natürlich der interessanteste Punkt für den Kolloidchemiker. Hier ist der Einfluß von Verunreinigungen ganz ungeheuer. Ein schlagendes Beispiel dieses Einflusses ist von *Marc* untersucht

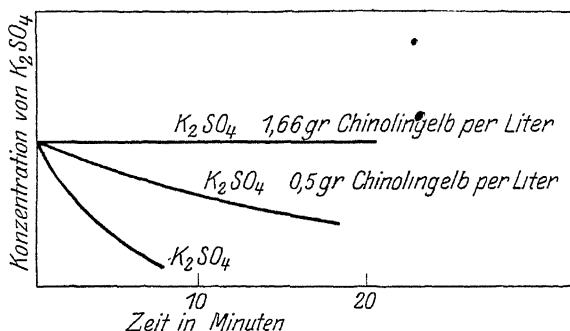


Fig. 20.

Einfluß von Chinolingelb auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Kaliumsulfat.

worden, nämlich der Einfluß von Chinolingelb auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Kaliumsulfat. (58) Die Kristallisation wird von den Farbstoffmolekeln gehemmt, die an der Kristalloberfläche adsorbiert sind. Die Wirkung ist abhängig von der Konzentration des Farbstoffes. In Fig. 20 ist dargestellt, wie in einer kristallisierenden Kaliumsulfatlösung, die verschiedene Mengen Farbstoff enthält, die Übersättigung mit der Zeit zurückgeht.

Diese Erscheinungen sind bei der Bildung von Kolloiden natürlich sehr wichtig, denn die schließlichen Eigenschaften der kolloiden Lösungen hängen in hohem Maße von der Wachstumsgeschwindigkeit ihrer Teilchen ab.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß geringe Mengen von Elektrolyten oder auch anderen Stoffen einen starken Ein-

fluß auf die Bildung von Kolloiden haben, den man hauptsächlich auf die Wirkung der elektrischen Ladungen hat zurückführen wollen, die den wachsenden Teilchen von den Ionen erteilt werden und die ihre Koagulation verhindern. Bis zu einem gewissen Grade muß die Wirkung der Beimengungen aber auch auf ihrem Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Teilchen beruhen.

Eine zweite merkwürdige Wirkung, die Fremdstoffe auf wachsende Kristalle ausüben, besteht darin, daß die Struktur und die Form oder Tracht des Kristalls oft stark verändert wird. *Reinders* hat das an Silberhaloiden näher untersucht. Aus Lösungen, die etwas Methylenblau enthielten, wachsen unregelmäßige dendritische  $\text{AgCl}$ -Kristalle an, anstelle gewöhnlicher symmetrischer. (59) Diese Erscheinung zu beachten, ist für den Kolloidchemiker wichtig, weil die Eigenschaften der Kolloide von der Form der Teilchen abhängen.

Die Übersättigung, die zum Eintritt der Kondensation in einer Lösung notwendig ist, kann auf verschiedene Art hervorgerufen werden. Sie kann durch Abkühlung erreicht werden oder durch Herabdrückung der Löslichkeit, z. B. durch Zusatz von Stoffen, in denen die disperse Phase sehr wenig löslich ist, oder durch Neuerzeugung des Stoffes der dispersen Phase, sei es durch eine chemische Reaktion oder durch einen radiaktiven Prozeß.

Bei allen Kondensationsverfahren in Flüssigkeiten müssen Volumenkondensation und Oberflächenkondensation unterschieden werden. Wenn es möglich ist, den Kondensationsvorgang gleichzeitig im ganzen Volumen anzuregen, so erhält man das, was ich Volumkondensation nenne, und es entsteht ein verhältnismäßig einheitliches System. Wenn andererseits die Kondensation an bestimmten Oberflächen einsetzt, so bringt es die Verschiedenheit der Stoffzufuhr zu den wachsenden Teilchen mit sich, daß ein ungleichmäßiges disperses System entsteht. Wenn z. B. zwei Lösungen miteinander reagieren, ist es nie möglich, sie so schnell miteinander zu mischen, daß nicht vorher die Kondensation einsetzte, und was man bekommt, ist meistens Oberflächenkondensation. Nur in den Fällen, in denen die Kondensation so langsam vor sich geht, daß man ihren Fortschritt während der Zeit der Mischung vernachlässigen kann, erhält man eine annähernde Volumenkondensation und folglich ein homogeneres System.

Als Beispiel einer Solerzeugung durch Abkühlung mag die Bildung der weißen Trübung angeführt werden, die in einer gesättigten Lösung von Phenol in Wasser erscheint, wenn sie gekühlt wird, ferner die Bildung eines Eis-Pentanosols in einer Lösung von Wasser in Pentan bei Kühlung mit flüssiger Luft. (60)

Ein anderer Weg, disperse Systeme zu erhalten, ist die Herabdrückung der Löslichkeit. Wir nehmen beispielsweise eine heiße gesättigte Lösung von Palmitinsäure in Alkohol und gießen sie in siedendes Wasser. Die Löslichkeit der Palmitinsäure sinkt dann äußerst rasch, und diese wird infolgedessen in Form feiner Teilchen ausgeschieden, die eine milchige opaleszierende Flüssigkeit bilden. Im Laboratorium des Verfassers ist diese Darstellungsart disperser Systeme von Palmitinsäure, Fetten, Kohlenwasserstoffen, Harzen und anderen organischen Stoffen näher untersucht worden. Wir haben gefunden, daß die Menge der dispergierten Substanz und der Dispersitätsgrad des Systems stark abhängig von der Anwesenheit von Ionen in der Lösung sind. Ein kleiner Alkalizusatz zum Wasser bewirkt die Bildung eines konzentrierteren Sols, bei Zusatz von mehr Alkali kommt man zu einem Maximum und dann sinkt die Konzentration wieder. Um ein solches Sol stabil zu erhalten, muß man das Lösungsmittel, z. B. den Alkohol, vollkommen wegkochen, so daß die Löslichkeit der dispersen Phase auf ein sehr niedriges Maß sinkt. (61)

Wir können denselben Versuch mit einer Schwefellösung anstellen. Wenn eine alkoholische Schwefellösung in Wasser gegossen wird, so entsteht ein Schwefelsol. (62) Dieses Sol ist von großem Interesse, weil es in seinem Verhalten von anderen Schwefelsolen stark abweicht, die durch chemische Reaktionen, z. B. durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd, dargestellt sind. Das erstgenannte Sol ist sehr empfindlich gegen koagulierende Substanzen, die letztgenannten sind umgekehrt sehr beständig, unter anderem sehr wenig empfindlich gegen Elektrolyte. (*von Weimarn.*)

Bei diesen Beispielen handelt es sich um die Kondensation von Stoffen, die fertig vorhanden waren und unabhängig vom Kondensationsprozeß entstanden waren. Die meisten Verfahren, Kolloide durch Kondensationsprozesse in Flüssigkeiten darzustellen, lassen indessen die disperse Phase unmittelbar vor der

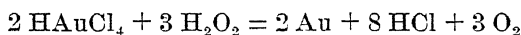
Kondensation erst entstehen, im allgemeinen durch chemische Reaktionen, in einigen Fällen auch durch radioaktive Vorgänge.

Eine Lösung von Radiumemanation in Wasser sei gegeben. Wenn die Emanation zerfällt, so entstehen Helium und die Stoffe RaA, RaB und RaC, feste Stoffe, die mit dem Wasser eine kolloide Lösung bilden. Diese Vorgänge sind noch nicht eingehend untersucht worden.

Die wichtigsten Verfahren erzeugen die disperse Phase durch chemische Reaktionen. Wir wollen sie einteilen in 1) Reduktionen, 2) Oxydationen, 3) Dissoziationen, 4) doppelte Umsetzungen.

Um beständige Sole zu gewinnen, müssen wir die Versuche so anordnen, daß die Löslichkeit der dispersen Phase im Dispersionsmittel sehr gering ist, während die Ionenkonzentrationen weder zu hoch, noch zu niedrig sein dürfen, um den Teilchen die rechten elektrischen Ladungen zu geben.

**Reduktion.** Die Reduktionsprozesse haben von allen das sorgfältigste Studium erfahren. Am bekanntesten ist die Goldreduktion, z. B. die Reduktion von Goldchlorwasserstoffsäure zu Metall. Fast jedes erdenkliche Reduktionsmittel ist erprobt worden und es hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Reagenzien Sole verschiedener Art erzeugen. (63) Eine sehr einfache Reaktion, die sich auch quantitativ verfolgen läßt, ist die Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  mittels Wasserstoffsuperoxyd:



wonach jedes Mol Goldchlorwasserstoffsäure bei beendeter Reaktion vier Mole Chlorwasserstoffsäure gibt.

Wir haben diese Reaktion verfolgen können, indem wir die elektrische Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches gemessen haben. (64) Während der Reaktion steigt die Leitfähigkeit natürlich vom Werte der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung zum Werte der HCl-Lösung. Keine anderen Elektrolyte gehen in die Reaktion ein. Wir gewinnen eine Zeitkurve der Leitfähigkeit, aus der wir manches über den Mechanismus der Kolloidbildung lernen können. Wenn keine Goldteilchen, also keine Keime, in der Reduktionsmischung anwesend sind, so springt die Leitfähigkeit plötzlich auf einen Wert, der einer 30 prozentigen Umwandlung entspricht. Gleichzeitig geht die Farbintensität sprunghaft zurück, die Absorption im Blau und Violett wird geringer. Auf

den Leitfähigkeitssprung A B (Fig. 21) folgt eine Periode sehr langsamen Anstieges B C, und dann ein neuer Sprung C D bis zum Endwert. Die charakteristische rote Farbe des Goldsols erscheint bei C und vertieft sich auf dem Wege C D. Wenn wir die Solbildung im Ultramikroskop verfolgen, so finden wir, daß in der Periode B C nur eine verschwindende Anzahl von Goldteilchen sichtbar wird. Bei C erscheinen die Teilchen plötzlich in Mengen und ihre Zahl vermehrt sich auf dem Wege C D.

Wenn Kondensationskerne, d. h. Goldteilchen, vor dem Reduktionsmittel zugesetzt werden, so verläuft die Reduktion ent-

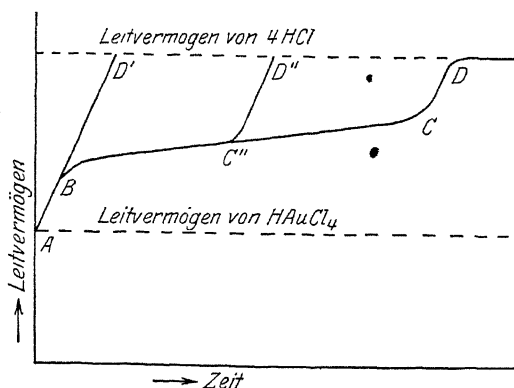


Fig. 21.  
Darstellung eines Goldsols durch Reduktion von  
Goldchlorwasserstoffsäure mit Wasserstoff-  
superoxyd.

lang einer fast graden Linie A D'; geschieht der Zusatz während der Periode B C, so ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion augenblicklich und der weitere Verlauf folgt der Linie C D''.

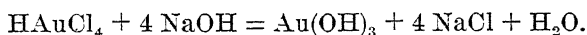
Die Erklärung mag folgende sein: Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd werden etwa 30% des Goldes zu Goldmolekeln reduziert und es entsteht eine ungeheuer übersättigte Lösung von Gold in Wasser. Dadurch kommt die Reaktion, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, zum Stillstand. Die Goldmolekeln kondensieren sich langsam, nach der Linie B C, zu kolloiden Goldteilchen und bei C hat eine große Zahl Teilchen die Minimalgröße für Keimwirkung erreicht, d. h. eine solche Größe,



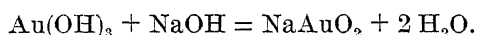
daß sie als Kondensations- oder Kristallisationskeime wirken können. Aus einigen Versuchen Zsigmondys läßt sich schließen, daß diese Grenze bei Gold zwischen 1 und 2  $\mu\mu$  liegt. (65) Die Reaktion hält langsam Schritt mit der Kondensation, der Linie BC entlang. Wenn bei C die Keimgrenze erreicht ist, geht die Reduktion rasch weiter, indem sich der Rest des Goldes auf den Kernen ansetzt, die sich in der Periode BC gebildet haben. Wenn Keime zugesetzt werden, wird die Reduktion entlang BD' oder C'D' beschleunigt, in derselben Weise wie sonst entlang CD.

Dieses Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren zur Darstellung von Goldkolloiden hat sich in den letzten Jahren recht fruchtbar erwiesen, weil es gestattet, kolloide Lösungen von verschiedenen großen Teilchen zu erzeugen, indem man der Reduktionsmischung eine verschiedene Keimmenge zusetzt. Unter bestimmten Bedingungen schlägt sich das Gold nur auf den zugesetzten Kernen nieder. Wir können die Größe der Teilchen ändern, einmal, indem wir die Menge des zugesetzten Keims wechseln lassen; andererseits, indem wir die gleiche Keimmenge zu verschiedenen konzentrierten Goldchloridlösungen setzen. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man die Größe der Teilchen noch in Lösungen bestimmen, die so feinkörnig sind, daß die Teilchen im Ultramikroskop nicht mehr sichtbar sind. Man läßt die Teilchen einfach in einer geeigneten Gold-Reduktionsmischung wachsen, bis sie groß genug geworden sind, daß man sie im Ultramikroskop sehen und zählen kann. (*Doerinckel.*) (66)

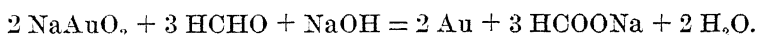
Bei dem eben beschriebenen Verfahren verläuft die Reduktion in saurer Lösung. Wir haben aber auch eine ganze Anzahl Reduktionsmethoden für Gold in neutraler und alkalischer Lösung. Dann ist wahrscheinlich die erste Reaktionsstufe:



Es bildet sich zunächst unlösliches Goldhydroxyd und löst sich dann im Überschuß von Natriumhydroxyd, so daß eine Natriumauratlösung entsteht:



Wenn ein Reduktionsmittel wie Formaldehyd zugesetzt wird, so haben wir:



In der Tat hat *Naumoff* gezeigt, daß dasselbe Goldsol entsteht, ob eine Natriumauratlösung reduziert wird, oder eine Mischung von Goldchlorwasserstoffsäure und Alkali. (*Naumoff*.) (67)

Beim Arbeiten in saurer Lösung muß man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß ein Teil des Goldchlorids hydrolysiert wird und teilweise als  $\text{Au}(\text{OH})_3$  zugegen ist. Diese Verbindung ist wenig löslich und könnte im Wasser Partikeln bilden. Wahrscheinlich ist die Menge dieser Partikeln von Einfluß auf die Eigenschaften der Sole, die durch saure Reduktion dargestellt werden. Um mit Wasserstoffsuperoxyd reproduzierbare Resultate zu erhalten, ist es rätlich, frisch bereitete Lösungen der Goldchlorwasserstoffsäure zu benutzen, oder auch kalte konzentrierte Goldchloridlösungen unmittelbar vor Gebrauch zu verdünnen. Wenn die konzentrierte Vorratslösung bei niedriger Temperatur und im Dunkeln aufbewahrt wird, so bleibt die Hydrolyse gering.

Wo kein Keim zugesetzt wird, sondern wo sich die Keime in der Goldreduktionsmischung spontan bilden, kann die Beziehung zwischen dem Verlauf der Keimbildung und dem Wachstum der Teilchen verfolgt werden, und der Einfluß von Keimen anderer Art und von Verunreinigungen kann untersucht werden. (68) *Zsigmondy* und seine Schüler haben solchen Untersuchungen viel Zeit gewidmet, aber es scheint, daß unbekannte Verunreinigungen, die in Spuren anwesend sind, die Verhältnisse sehr entwickeln. Zum Beispiel ist es von großer Bedeutung, was für destilliertes Wasser man nimmt. *Zsigmondy* reinigte das Wasser mit viel Sorgfalt und fand, daß es dann unbrauchbar war. Wenn er Formaldehyd einwirken ließ, verlief die Reduktion so stürmisch, daß er das Reduktionsmittel nicht mit der Goldlösung mischen konnte, ohne daß die Reduktion gleichzeitig begann. Infolgedessen entstanden sehr ungleich große Teilchen. Es scheint, daß Wasser einen unbekannten Stoff enthält, der die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzt.

Eine systematische Untersuchung von Zusätzen zeigt, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen, von organischen Kolloiden, wie Gelatine, Ölen und Fetten, herabgedrückt wird. Der Beweis dafür, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit herabgesetzt ist, liegt darin, daß die Reduktion verzögert wird, gleichgültig, ob

Goldkeime zugesetzt werden oder nicht. Es ist also nicht die spontane Keimbildung, sondern die Kristallisationsgeschwindigkeit, die sich ändert.

Die spontane Kernbildung läßt sich durch Zusatz von Ferrocyankalium, von Ferricyaniden und von Ammoniumsalzen hemmen. *Zsigmondy* fand, daß dann die Reduktion verzögert wurde, wenn kein Keim zugesetzt wurde. Wurde dagegen einer solchen Mischung etwas Goldsol zugesetzt, so verlief die Reduktion rasch, zum Beweis, daß die Geschwindigkeit der Kristallisation unverändert war und nur die Geschwindigkeit der freiwilligen Kernbildung herabgesetzt. Der Zusatz einer kleinen Menge Kaliumferrocyanid ist daher ein Kunstgriff, dessen man sich bedienen kann, um die freiwillige Keimbildung zu verhindern, z. B. wenn man die Größe der Teilchen dadurch bestimmen will, daß man Gold auf ihnen ausfällt. (69) Andere Stoffe, wie Zitate und einige Farbstoffe, beschleunigen die freiwillige Keimbildung.

Noch bevor *Zsigmondy* diese Versuche ausgeführt hatte, hatte der Verfasser gefunden, daß bei der alkalischen Goldreduktion die Anwesenheit von Gelatine die Solbildungsgeschwindigkeit herabsetzt, und zwar nach einer nahezu linearen Funktion. Der Verfasser fand ferner, daß in solch einer alkalischen Mischung von  $\text{HAuCl}_4$  und Gelatine mit einem Reduktionsmittel, z. B. Hydrazinhydrochlorid, ein Elektrolytzusatz die Bildung des Kolloides enorm beschleunigt. Beim Vergleich verschiedener Elektrolyte zeigte sich, daß die Wirkung mit der Valenz des Kations steigt.  $\text{BaCl}_2$  verringert die Reduktionsdauer weit mehr als  $\text{KCl}$ . (70)

Außer der Keimmethode gibt es noch einen zweiten, sehr sonderbaren Weg, den Dispersitätsgrad zu variieren, nämlich den, die Reduktionsmischung während der Reduktion mit ultravioletttem Licht zu bestrahlen. *Nordenson* fand im Laboratorium des Verfassers folgende Erscheinungen: In einer verdünnten Goldchloridlösung bewirkt Wasserstoffsperoxyd eine sehr langsame Reduktion. Sie nimmt etwa eine halbe Stunde in Anspruch und es entsteht ein sehr grobes Kolloid. Bestrahlen wir aber die Reduktionsmischung mit ultravioletttem Licht, so wächst die Reduktionsgeschwindigkeit sehr stark und es entsteht ein feinkörniges Kolloid. Die Belichtungsdauer bestimmt den Dispersitätsgrad. Eine Belichtung von 25 Sekunden durch eine kräftige

Quecksilberdampf-Quarzlampe verkleinert die Größe der Teilchen von etwa 100  $\mu\mu$  — die Größe ohne Bestrahlung — auf 10  $\mu\mu$ . (71)

Eine befriedigende Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung hat sich noch nicht finden lassen. Offenbar wird die Keimzahl durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes vermehrt, aber der Mechanismus dieser Wirkung ist ganz unbekannt. Das Licht selbst hat eine schwache reduzierende Wirkung, d. h. auch ohne Wasserstoffsuperoxyd entsteht ein Sol — aber ein sehr grobes, und es dauert lange, ehe das Goldchlorid reduziert ist. Mit Beziehung auf das Diagramm Fig. 21 könnte man sagen, daß das Licht eine rasche Kondensation der übersättigten molekularen Goldlösung zu außerordentlich kleinen Goldteilchen auslöst, die für den Rest des Goldes als Kerne wirken. Es würde vermutlich von großem Interesse sein, diese Reaktion in die Einzelheiten zu verfolgen.

Die Reduktion von Goldchlorid zu Goldkolloid kann auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser vor sich gehen. Besonders interessant ist die Bildung von Goldpartikeln durch Reduktion in Glas — die Bildung von Goldrubinglas. Fügt man eine kleine Menge eines Goldsalzes, z. B. Goldchlorid, zu einem geeigneten Glas, z. B. Blei- oder Barytglas, und erhitzt, so erhält man ein fast farbloses Glas. Wird das Glas nochmals erhitzt, so wird es rot. Die erste Stufe besteht wahrscheinlich in einer Reduktion des Goldes entweder zu einer hochgesättigten Lösung von Gold in Glas, oder zu sehr feinen Goldteilchen, entsprechend dem Teil B.C der Leitfähigkeitskurve in wässriger Lösung, Fig. 21. Wenn man einen Stab von farblosem, goldhaltigen Glas an einem Ende erhitzt, so erscheint die Farbe zuerst am erhitzten Ende und schreitet dann den Stab entlang vor. Eine Prüfung unter dem Ultramikroskop zeigt Teilchen, deren Zahl über die ganze Länge nahezu konstant ist, deren Größe aber mit der Entfernung von der Wärmequelle abnimmt. *Zsigmondy*, der die Bildung des Goldrubinglases untersucht hat, nimmt an, daß das farblose Goldglas eine bestimmte Anzahl Goldkeime enthält, oder Goldteilchen, die als Keime wirken können, wenn die Goldzufuhr genügt. Bei niedriger Temperatur ist die innere Reibung des Glases sehr groß, so daß die Goldzufuhr zu den Keimen nur langsam vor sich geht, und infolgedessen kann die Kristallisationsgeschwindigkeit auch nur klein sein. Beim Erhitzen sinkt die

Viskosität, die Diffusion nimmt zu und die stärkere Zufuhr von Gold zu den Kernen beschleunigt die Kristallisation. Im höher erhitzten Teil des Glases haben die Teilchen mehr Gold empfangen als die in dem weniger erhitzten Teil. Wenn diese Erklärung richtig ist, wäre die Bildung des Rubinglases analog der Kristallbildung in der Schmelze nach *Tammanns* Theorie. (72)

Nächst der Goldreduktion ist die Reduktion von Silberlösungen zu Silbersolen der am meisten untersuchte Reduktionsprozeß. Silberverbindungen sind sehr leicht zu kolloiden Lösungen zu reduzieren, besonders Silberhydroxyd. Besonders einfach und theoretisch wichtig ist *Kohlschütters* Verfahren,  $\text{AgOH}$  mit Wasserstoff zu reduzieren. (73) Eine gesättigte Lösung von Silberhydroxyd in Wasser wird auf dem Wasserbad erhitzt und ein Strom Wasserstoff durchgeleitet. Die Reduktion dauert etwa eine Stunde. *Kohlschütter* hat den Vorgang sehr sorgfältig studiert und gefunden, daß die Reaktion wahrscheinlich auf eine dünne Schicht an den Gefäßwänden beschränkt ist. Nach seinen Beobachtungen ist das Gefäßmaterial von großem Einfluß auf das entstehende Sol. Er erhielt feinkörnigere Sole, wenn er in einem Gefäß aus gewöhnlichem Glas oder aus Quarz arbeitete, als in einem Gefäß aus Jenaglas. Zwischen der Löslichkeit des Glases und den Eigenschaften des entstehenden Sols scheint keine Beziehung zu bestehen. Wenn die Reduktion in einem Platingefäß ausgeführt wird, so setzt sich das Silber unmittelbar an der Wandung in Form mikroskopischer Kristalle ab. Hier ist der Dispersitätsgrad sehr niedrig. *Kohlschütter* bediente sich dieser Tatsache zur Reinigung seiner Sole. Wenn der Wasserstoff eine Zeitlang durch die Silberlösung gegangen ist, sind Silberteilchen entstanden, aber ein gewisser Betrag von Silberhydroxyd ist noch in der Lösung verblieben. Bringt man diese Mischung von Silbersol und -lösung in ein Platingefäß und leitet Wasserstoff ein, so fallen die gelösten Silbermoleküle an der Wandung aus und ein sehr reines Silbersol bleibt zurück. Man kann den Fortschritt der Reinigung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Die Leitfähigkeit der ursprünglichen Mischung ist verhältnismäßig hoch und nimmt rasch ab, wenn der Wasserstoff im Platingefäß durchgeht.

*Kohlschütter* hat auch die Bildung von Silberspiegeln untersucht. Diese Spiegel werden hergestellt, indem man Silber aus

einer geeigneten Reduktionsmischung sich auf Glas absetzen läßt; besonders bedient man sich dabei der komplexen Silberverbindungen. *Kohlschütter* fand, daß alle solche Spiegel aus dicht aneinander abgeschiedenen Silberpartikeln bestehen. Der Dispersitätsgrad wächst, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist oder wenn ein geeigneter Schutzstoff anwesend ist. (74)

Silberteilchen können ebenso wie Goldteilchen als Kondensationskerne wirken. *Lüppo-Cramer* hat Lösungen von Silbernitrat (4%) in Gegenwart von Gelatine (1%) mit Hydrochinon reduziert und dabei Silberkeim zugesetzt. Das Silber fiel auf den Keimen aus und je nach ihrer Menge entstanden Sole von verschiedenem Dispersitätsgrad. Wenn die Zahl der Keime zunimmt, so geht die Farbe der Sole von Grau über Blau und Rot zu Gelb über. Das sind die Farben, die auch gewöhnliche Silbersole bei steigendem Dispersitätsgrad zeigen. (75)

Spuren von Schutzstoffen oder von Verunreinigungen haben großen Einfluß auf die Stabilität von Silbersolen. Die berühmten Silbersole, die *Carey Lea* dargestellt hat, indem er Silbernitrat mit Ferrocitrat reduzierte, enthalten Spuren solcher Schutzkolloide. (76) Die Silberteilchen, die bei der Reduktion von Silbernitrat mit Ferrocitrat entstehen, können mit Ammoniumnitrat gefällt, wieder aufgelöst und mit Alkohol wieder gefällt werden. Auf diese Weise erhält man ein Produkt, das etwa 99% Silber enthält. Es kann getrocknet und wieder aufgelöst werden, d. h. es ist ein vollkommen reversibles Sol. Die nach *Carey Lea* bereiteten Silbersole enthalten Teilchen verschiedener Größe. *Odén* hat im Laboratorium des Verfassers gefunden, daß diese verschieden großen Teilchen eine verschiedene Empfindlichkeit gegen Elektrolyte besitzen, indem die groben Teilchen leichter zu fällen sind als die feinen, d. h. die kleinsten Teilchen sind die beständigsten. Mit Hilfe einer sehr verdünnten Ammoniumnitratlösung konnte *Odén* ein solches *Carey Leasches*, Teilchen verschiedener Größe enthaltendes Sol in eine Reihe von Solen verschiedenen Dispersitätsgrades zerlegen, die ein jedes recht gleichartige Teilchen hatten. Die Farben der Reihe ähneln *Lüppo-Cramers* Farbenskala. (77)

Die gewöhnliche Elektrolyse von Silbernitrat muß als ein Kolloidprozeß angesehen werden. Die Forschungen *Kohlschüters* (78) haben gezeigt, daß die kathodische Abscheidung von Silber

aus einer Silbernitratlösung den Charakter einer Koagulation hat. Bei der Entladung der Silberatome oder -Ionen bildet sich offenbar zunächst eine hochübersättigte Silberlösung, diese molekulare Lösung kondensiert sich zu kleinen Teilchen, und diese sind es, die für gewöhnlich an der Kathode angesetzt werden. Variation der elektrischen Bedingungen, d. h. der Stromdichte, oder des verwendeten Silbersalzes, oder Zusatz eines Schutzkolloides verändert die Beschaffenheit des an der Elektrode abgeschiedenen Silbers. Es ist auch möglich, eine kolloide Silberlösung durch Elektrolyse herzustellen, wenn man eine genügend verdünnte Silberlösung verwendet. *Billiter* z. B. hat so Silbersol dargestellt, indem er eine  $n/300$  Silbernitratlösung elektrolysierte. (79)

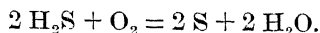
Wenn man diesen Versuch in Alkohol wiederholt, oder auch wenn man den Strom in reinem Alkohol zwischen zwei Silberelektroden übergehen läßt, so erhält man ebenfalls Silberkolloide. Bei einer Spannung von 500 Volt ist die Silbersolbildung recht reichlich. (80) *Nordenson* hat gefunden, daß die Silberkathode, aber nicht die Anode gegen eine Platinelektrode ausgetauscht werden kann, ohne Beeinträchtigung der Wirkung. Die Erklärung des Vorganges ist daher wahrscheinlich die folgende: An der Anode löst sich infolge von Oxydation etwas Silber, der Strom trägt es zur Kathode, und dort wird es entweder elektrolitisch abgeschieden oder von dem Wasserstoff zu metallischem Silber reduziert. (81)

Ein anderer Prozeß, der zur Entstehung eines Silberkolloides führt, wahrscheinlich durch Reduktion, ist der folgende, zuerst vom Verfasser beobachtete. Eine Silberscheibe taucht unter Alkohol oder Wasser und wird mit der starken ultravioletten Strahlung einer Quecksilber-Quarzlampe belichtet. Es entsteht ein Kolloid, nicht sehr konzentriert, aber die gelbe Farbe ist erkennbar und das Ultramikroskop zeigt massenhaft Teilchen. (82) Der Verlauf dieses Prozesses ist nicht ganz klar. Offenbar löst sich das Silber irgendwie im Alkohol und die Silberlösung wird durch die Lichtwirkung zu Silberpartikeln reduziert. Wenn eine Silberlösung dem Licht ausgesetzt wird, so reduziert sie sich. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Wenn man eine reine Silberplatte für einige Zeit ohne Belichtung in Alkohol eintaucht und dann herausnimmt und nachträglich den Alkohol für sich be-

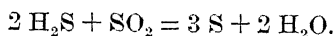
lichtet, so findet man Silberpartikeln darin. Eine ähnliche Erscheinung läßt sich in Wasser beobachten. Wasser, das mit Silber in Berührung gewesen ist, enthält immer irgend eine Silberverbindung, und diese reduziert sich im Lichte, oder unter der Wirkung organischer Verunreinigungen, leicht zu kolloidem Silber. Deshalb darf man keine Silberkühler nehmen, wenn man Wasser destilliert, das zu kolloidchemischen Arbeiten verwandt werden soll. (83)

Noch viele andere Metalle können durch Reduktionsprozesse in kolloider Form gewonnen werden: Platin, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Tellur usw., aber diese Reaktionen sind theoretisch noch nicht näher durchforscht worden. Die Arbeiten darüber sind rein präparativ. Ein vielversprechendes Verfahren ist besonders das von *Paal* mit Mitarbeitern ausgearbeitete. (84) Sie benutzten alkalische Lösungen von Protälbinsäure und Lysalbinsäure als Schutzkolloide. Diese Stoffe dienen, für Silber und Gold, gleichzeitig als Reduktionsmittel. Für andere Metalle — Platin, Kupfer, Tellur — muß ein besonderes Reduktionsmittel, z. B. Hydrazinhydrochlorid, zugefügt werden. Diese Kolloide sind so beständig, daß sie getrocknet und wieder aufgelöst werden können.

**Oxydation.** Nach diesem Überblick über die Reduktionsverfahren gehen wir zur Betrachtung der Kolloiddarstellung durch Oxydation über. Es gibt nur zwei Oxydationsverfahren, die für den Kolloidchemiker von Bedeutung sind. Das sind die Bildung von Schwefelsolen durch Oxydation von Schwefelwasserstoff und die Bildung von Selenolen durch Oxydation von Selenwasserstoff. Die Darstellung der Schwefelsole interessiert uns natürlich am meisten. Die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{O}_2$  wird gewöhnlich wie folgt formuliert:



Die Oxydation des  $\text{H}_2\text{S}$  kann auch mittels  $\text{SO}_2$  erfolgen. Die einfachste Art, diese Reaktion darzustellen, ist die Annahme, daß 3 Atome Schwefel entstehen:



Der größte Teil des Schwefels fällt in Form kolloider Teilchen.



Dieser Vorgang ist von *Odén* sehr genau studiert worden, vom Gesichtspunkt der Bildung der Kolloidteilchen aus. (85) Er fand, daß die Menge des erzeugten kolloiden Schwefels und der Dispersitätsgrad von der Konzentration des  $\text{SO}_2$  abhängen. Es war schon lange bekannt, daß die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  nicht ganz nach obiger Gleichung verläuft. Schwefel und Wasser sind nicht die einzigen Reaktionsprodukte. Auch Pentathionsäure und andere Thiosäuren entstehen. *Odén* ließ Schwefelwasserstoff auf  $\text{SO}_2$ -Lösungen verschiedener Konzentration, bis zu 1,8 n hinauf, einwirken, und fand, daß bei hohen Konzentrationen die Reaktion nicht nach der einfachen Formel verläuft, d. h. die Menge des gebildeten Schwefels war geringer, als die Formel angibt. Der fehlende Schwefel muß in Form der verschiedenen Säuren, der Pentathionsäure usw., anwesend sein.

Tabelle 7.

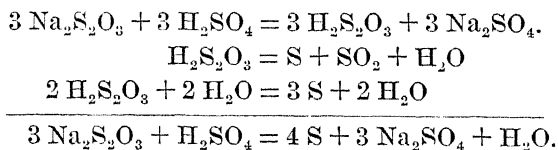
Bildung kolloidalen Schwefels durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{SO}_2$ .

Konzentration des $\text{SO}_2$	Kolloider Schwefel	„Unlöslicher“ (nicht kolloider) Schwefel	Mikroskopische Teilchen	Kaum sichtbare Teilchen	Submikroskopische Teilchen
1,8 normal	8,333	0,098	0,910	4,218	3,205
1,44 „	9,891	0,288	0,160	2,099	7,632
0,9 „	13,022	0,402	0,052	0,206	12,764
0,45 „	1,936	14,908	Spuren		1,936
0,225 „	Spur	16,98	—		Spur

Mit 1,8 n  $\text{SO}_2$  bekam er 8 g Schwefel auf 100 ccm. Bei einer Verdünnung von 0,225 n dagegen fiel der Schwefel fast quantitativ aus, 16,98 g von insgesamt 17,3 g. Wenn wir die Menge des gebildeten Schwefels in zwei Teile zerlegen, den löslichen und den unlöslichen, so zeigt sich, daß der unlösliche Teil mit der Verdünnung der schwefligen Säure zunimmt, so daß hohe Konzentrationen mehr kolloiden Schwefel ergeben, und zerlegen wir den kolloiden Teil weiter nach der Größe der Teilchen, so zeigt

sich, daß die hohen Konzentrationen am meisten feine Teilchen ergeben. Das ist sehr interessant. Wo viel Pentathionsäure gebildet wird, entsteht auch viel kolloider, feinkörniger Schwefel, und bei den hohen Verdünnungen, wo die Reaktion nach der einfachen Formel verläuft, fällt der meiste Schwefel unlöslich aus, und so gut wie kein stabiler, kolloider Schwefel bildet sich. Nach einigen neueren Versuchen von *Freundlich* beruht die Stabilität der Schwefelsole, die bei dieser Reaktion entstehen, auf der Gegenwart der Pentathionsäure und der Adsorption dieser Säure an der Oberfläche der Teilchen. Das steht in vollem Einklang mit unserem Befund, daß der beständigste kolloide Schwefel bei solchen Konzentrationen von  $\text{SO}_2$  erhalten wird, bei denen sich auch viel Pentathionsäure bildet. (§6)

*Odén* hat auch die ähnliche Reaktion der Schwefelbildung durch Zersetzung von Thiosalzen untersucht. (87) Natriumthiosulfat wird durch Schwefelsäure zersetzt:



Wahrscheinlich entsteht ein Teil des Schwefels durch die Reaktion zwischen dem Schwefelwasserstoff und dem Schwefeldioxyd, die bei der Reaktion entstehen. Ein Teil kann auch einfach von dem Zerfall der Thiosäure herrühren. Nach obiger Formel würden  $\frac{3}{4}$  des Schwefels durch einen Oxydations- und  $\frac{1}{4}$  durch einen Dissoziationsprozeß entstehen.

Die Menge des kolloiden Schwefels sinkt hier mit fallender Konzentration und hohe Konzentration erzeugt auch feinkörnigere Teilchen. Die besten Resultate erhält man, wenn man konzentrierte Schwefelsäure einer konzentrierten, kalten Natriumthiosulfatlösung langsam zusetzt. Das in dieser Mischung entstehende Kolloid kann von Verunreinigungen befreit werden, indem man es mit Natriumchlorid koaguliert, schleudert und das Koagulum wieder auflöst. Das Sol ist reversibel und kann von neuem gefällt werden, bis alle Schwefelsäure entfernt ist, aber die Pentathionsäure kann, nach *Freundlich's* Versuchen, so nicht entfernt werden.

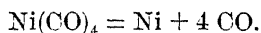
Diese Schwefelsole, die man entweder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd, oder von Schwefelsäure auf Natriumthiosulfat erhält, enthalten Teilchen von verschiedener Größe. *Odén* hat ein Verfahren ausgearbeitet, solche polydisperse Sole durch fraktionierte Koagulation in eine Reihe von Solen von Teilchen gleichmäßigerer Größe zu zerlegen. Gleich den Silbersolen zeigen auch die Schwefelteilchen verschiedene Empfindlichkeit gegen Koagulatoren, dergestalt, daß die feinsten Teilchen die beständigsten sind und die höchste Konzentration des Koagulators zu ihrer Fällung brauchen. Wenn ein bestimmter Elektrolyt, wie Natriumchlorid, einem Schwefelsol zugesetzt wird, fallen daher erst die groben und dann die feinen Teilchen. So kann man sie trennen und eine Reihe von Solen bereiten, die in Dispersitätsgrad und Eigenschaften verschieden sind. Solche Sole hat *Odén* im Laboratorium des Verfassers untersucht, und ihre Kenntnis ist sehr wertvoll für die Erforschung verschiedener Probleme. Tabelle 8 gibt die Salzempfindlichkeit einer solchen Reihe von Schwefelsolen, zusammen mit ihrer ultramikroskopischen Charakteristik.

Tabelle 8.  
Schwefelsole verschiedenen Dispersitätsgrades.

Der Schwefelsol wird nicht koaguliert (-), wird koaguliert (+) von NaCl folgender Normalität		Ultramikroskopische Charakteristik
—	+	
0,25	$\infty$	Schwacher amikroskopischer Lichtkegel, keine Submikronen
0,20	0,25	Deutlich sichtbarer amikroskopischer Lichtkegel, keine Submikronen
0,16	0,20	Starker amikroskopischer Lichtkegel, keine Submikronen
0,13	0,16	Teilchen eben sichtbar, etwa 25 $\mu\mu$ im Durchmesser
0,10	0,13	Kein amikroskopischer Lichtkegel, Teilchen-Durchmesser 90 $\mu\mu$
0,07	0,10	Kein amikroskopischer Lichtkegel, Teilchen-Durchmesser 140 $\mu\mu$
0	0,07	Kein amikroskopischer Lichtkegel, Teilchen-Durchmesser 210 $\mu\mu$

**Dissoziation.** Dissoziationsprozesse haben wenig Bedeutung für die Darstellung von kolloiden Lösungen, sind aber doch sehr wichtig, weil die Bildung einer bestimmten Art fester disperser Systeme auf Dissoziationsprozessen beruht — wenigstens glauben wir es — nämlich die Entstehung des latenten Bildes im photographischen Prozeß. Höchstwahrscheinlich beruht der photographische Prozeß auf der Bildung eines hoch dispersen Systems, bestehend aus kleinsten Silbereteilchen in der oberflächlichen Schicht der Silberhaloidkörner.

Ein interessantes Beispiel der Entstehung einer kolloiden Lösung durch einen Dissoziationsprozeß ist die Darstellung von Nickelorganosolen mittels Dissoziation von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . (88) Wenn eine Lösung dieser Verbindung in Benzol erhitzt wird, so dissoziiert sie nach dem Schema:



Die kolloide Lösung von Nickel in Benzol ist braun oder schwarz von Farbe und ähnelt sehr den Nickelsolen, die durch elektrische Zerstäubung im Lichtbogen erhalten werden. (*W. Ostwald.*)

Die Dissoziation der Salze, besonders der Halogensalze, ist von *R. Lorenz* untersucht worden. (89) Er fand, daß die auf gewöhnliche Weise bereiteten Kristalle von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$  immer ultramikroskopische Teilchen enthalten. Diese Teilchen glänzen, sind also wahrscheinlich metallisch. Um partikelfreie Kristalle dieser Stoffe zu erhalten, muß man eine Mischung von trockenem Chlor und Chlorwasserstoff durch die geschmolzene Masse leiten. Auf diese Weise konnte *Lorenz* optisch leere Kristalle erhalten, die keine Teilchen zeigten. Wenn sie im Ultramikroskop belichtet wurden, so erschienen Teilchen. Sie bilden sich durch Dissoziationsprozesse. Ein System gleicher Art läßt sich herstellen, indem man Bleichlorid schmilzt und ein Stückchen metallisches Blei in die Schmelze bringt. Führt man den Versuch in einem Reagenzglas aus schwerschmelzbarem Glase aus, so sieht man, wie sich von dem Bleitropfen braune Wolken erheben, sich mit dem geschmolzenen Salz mischen, so daß eine braune Flüssigkeit entsteht. Läßt man sie erstarren und untersucht das Salz nunmehr unter dem Ultramikroskop, so zeigen sich zahlreiche glänzende Teilchen, die wahrscheinlich aus

Blei bestehen. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, eine Erklärung für die Erscheinung zu finden. Man muß bis in die Nähe des Siedepunktes von Blei erhitzen, so daß sich Bleidämpfe entwickeln. Wir wissen nicht, ob es sich nur um einen Kondensationsprozeß in der Flüssigkeit handelt, oder ob irgend eine Dissoziation hineinspielt. Ähnliche Erscheinungen sind bei der Elektrolyse beobachtet worden. Reines geschmolzenes  $\text{PbCl}_2$  gibt bei der Elektrolyse ein dunkelbraunes Produkt, das kleine Metallteilchen enthält.

Ein anderer sehr interessanter Fall eines Dissoziationsprozesses ist die Bildung des blauen Steinsalzes. *Siedentopf* hat gezeigt, daß Stücke von Steinsalz, die mit Kathodenstrahlen bestrahlt werden, sich blau und purpurn färben. Die Prüfung unter dem Ultramikroskop zeigt glänzende Teilchen, die wahrscheinlich aus Na bestehen. (90) Sie scheinen den Spaltflächen der Kristalle entlang orientiert zu sein. Wenn der Dissoziationsvorgang Cl in Freiheit setzt, kann es wahrscheinlich nur an den freien Kristalloberflächen entweichen und freies Na zurücklassen, nicht aber innerhalb des Kristallgitters. Blaues Steinsalz genau derselben Art wird in Salzbergwerken gefunden, wenn auch nicht eben häufig. Dieses natürliche Produkt zeigt bei der Betrachtung im Ultramikroskop dieselben glänzenden Teilchen. Es ist natürlich höchst unwahrscheinlich, daß das Salz Kathodenstrahlen von so hoher Intensität ausgesetzt gewesen ist, daß es sich davon hätte färben können. Die Erklärung könnte sein, daß es den Strahlungen radioaktiver Stoffe ausgesetzt gewesen ist. Das meiste blaue Steinsalz ist in Österreich gefunden worden, einem an radioaktiven Erzen reichen Lande.

*Siedentopf* konnte ganz ähnliches blaues Steinsalz herstellen, indem er Steinsalzkristalle im hohen Vakuum erhitze und gleichzeitig Natriumdämpfen aussetzte. Fig. 22 zeigt die Versuchsanordnung. Bei B am Boden der Röhre befindet sich reines, im hohen Vakuum umdestilliertes Natrium, einige Steinsalzkristalle liegen weiter oben bei A. Das ganze kommt in einen elektrischen

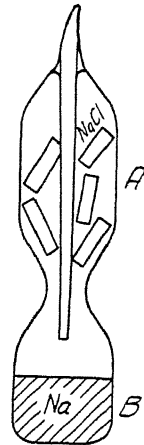


Fig. 22.  
Rohr zur  
Darstellung  
von blauem  
Steinsalz.

Ofen, das Natrium verdampft zum Teil und färbt das Steinsalz blau und rot. Es ist schwierig, diese Erscheinung zu erklären. Wir wissen nicht, ob es sich nur um eine Kondensation des Natriumdampfes in den feinen Sprüngen der Steinsalzkristalle handelt, oder ob die Erscheinung auf irgend einer chemischen Einwirkung des Natriumdampfes auf Natriumchlorid beruht.

### Der photographische Prozeß.

Der wichtigste aller Dissoziationsprozesse ist natürlich die Dissoziation der Silberhaloide. *Lorenz* wies in optisch leeren Silberbromidkristallen nach der Belichtung im Ultramikroskop sichtbare Teilchen nach, die ohne Zweifel aus metallischem Silber bestehen. Nach sehr schwacher Belichtung zeigen Silberhaloide noch keine Teilchen, aber sie haben die Eigenschaft gewonnen, durch Entwickler, d. h. Reduktionsmittel von passendem Reduktionspotential, zu metallischem Silber reduziert zu werden. Wahrscheinlich sind in solchen schwach exponierten Silberhaloidkristallen sehr kleine Silberteilchen vorhanden — zu klein, um im Ultramikroskop sichtbar zu sein.

Der photographische Prozeß beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung solcher äußerst kleiner Silberteilchen innerhalb oder an der Oberfläche der Silberhaloidkörner. Der Verfasser hält es daher für berechtigt, in diesem Zusammenhang, bei der Besprechung der Bildung disperser Systeme durch Dissoziation, einen kurzen Bericht über die neueren Fortschritte im Studium des photographischen Prozesses einzuflechten.

Die lichtempfindliche Schicht einer photographischen Platte oder eines Films besteht aus einer Gelatineschicht, in die Silberhaloidkriställchen eingebettet sind. Die Gelatineschicht wird von einer Glasplatte oder einem Zelluloidfilm getragen. Gewöhnliche photographische Platten enthalten Silberbromid mit etwa 2% Silberjodid. Eine solche gewöhnliche photographische Platte enthält eine große Menge Kristalle in einer Reihenfolge verschiedener Schichten über die ganze Dicke der Gelatinemasse. Ein solches System läßt sich sehr schwer untersuchen, weil jeder Lichtstrahl, der durch die Platte geht, zerstreut, gebrochen und absorbiert wird. Die Belichtung auf einer Geraden senkrecht zur Platte ist nicht konstant. Ein Teil des Lichtes wird abgelenkt

und verschiedene Kristalle sind Licht von verschiedener Intensität ausgesetzt. Die Forschungen über den photographischen Prozeß bezogen sich bis auf die allerletzte Zeit auf die Untersuchung gewöhnlicher Platten, und ich möchte glauben, daß dies die Ursache ihrer verhältnismäßig geringen Fruchtbarkeit gewesen ist.

Wir haben versucht, die Emulsion der photographischen Platten zu studieren, indem wir sehr dünne Filme auf Glasplatten gossen, so daß die Haloidkörner praktisch alle in einer Schicht lagen. In solchen Einschichtplatten ist die Licht- und Entwicklerwirkung praktisch gleichförmig.

Eine wichtige Frage muß beantwortet werden, ehe wir an das Studium der Lichtwirkung auf die Körner gehen können, nämlich nach dem Verlauf der Reduktion im Entwickler. Geht die Entwicklung bis zur völligen Reduktion des Kornes oder werden nur Teile des Kristalls reduziert? Manchmal liegen die Haloidkörner ganz dicht nebeneinander. Dann erhebt sich die Frage, ob die Reduktion, die ein Korn ergreift, auf das nächste übertragen wird oder nicht. Ich habe versucht, diese Frage zu beantworten, indem ich Mikrophotogramme derselben Körner vor und nach der Belichtung aufgenommen habe. Damit die starke Belichtung während des mikrophographischen Prozesses keine allzu große Wirkung auf das Korn hat, muß man mit dunkelrotem Licht arbeiten. Sodann wird das reduzierte Silber mittels eines Lösungsmittels für Silber (Kaliumpermanganat oder -chromat) weggenommen. Fig. 23 Tafel II zeigt ein Photogramm der Einschichtplatte mit einer besonderen Emulsion kleiner sphärischer Körner, (a) vor der Entwicklung, (b) nach der Entwicklung und (c) nach Weglösen des metallischen Silbers.

Man erkennt, daß alle Körner, die vom Entwickler angegriffen sind, auch vollständig zu Silber reduziert sind, denn an den Stellen, wo Fig. b Reduktion anzeigt (unregelmäßiges schwarzes Korn), ist in Fig. c das Korn vollständig verschwunden. (91)

Eine statistische Untersuchung der prozentischen Anzahl Körner, die während der Entwicklung in Berührung mit entwickelten Körnern unentwickelt geblieben sind, hat ergeben, daß der Reduktionsvorgang in einem Korn ein anderes benachbartes nicht beeinflußt. Nach Versuchen im Eastman Kodak Laborato-

rium ist eine solche Übertragung jedoch dann vorhanden, wenn die beiden Kristalle in wirklicher molekularer Berührung miteinander stehen, d. h. wo die Körner tatsächlich Teile desselben Kristallgebäudes geworden sind. (92) Wenn die Teilchen durch eine Gelatineschicht getrennt sind, findet keine Entwicklung des einen durch das andere statt. (*Trivelli, Richter und Sheppard.*)

Wir haben auch den Durchmesser der Körner gemessen, die nach der Entwicklung und nach der Herauslösung des Silbers übrig bleiben, und haben ihn mit dem Durchmesser derselben Körner vor der Entwicklung verglichen. Es ergab sich, daß der Durchmesser dieser Körner sich nicht verändert, auch wenn sie einem reduzierten Korn dicht anliegen. Es scheint daher, daß wenigstens in gewissen Fällen das Haloidkorn die Einheit des photographischen Prozesses ist. Es wird entweder ganz oder gar nicht entwickelt.

Es gibt indessen Fälle, wo keine vollständige Reduktion des Kornes statt hat. Wenn dem Entwickler viel Kaliumbromid zugesetzt wird, und dann die Abbildungen der Körner vor der Entwicklung, nach der Entwicklung und nach der Entfernung des Silbers verglichen werden, so findet man, daß einige der übriggebliebenen Körner eine unregelmäßige Form angenommen haben, daß sie also zum Teil entwickelt und gelöst worden sind. Das ist recht wichtig für die photographische Praxis, denn die Struktur des Silbers im Negativ hängt davon ab, ob das ganze Haloidkorn reduziert worden ist oder nicht. Wenn es nur teilweise reduziert ist, bekommt man eine andere Körnung im Negativ. Für gewisse Zwecke kann es vorteilhaft sein, einen Entwickler zu benutzen, der nicht das ganze Korn reduziert, sondern nur einen Teil davon. Von diesem praktischen Gesichtspunkt aus ist es wichtig, die Bedingungen vollständiger und unvollständiger Entwicklung zu untersuchen.

Von der Erörterung der Reduzierbarkeit der Körner wollen wir zum Mechanismus der Lichtwirkung zurückkehren. Bis vor wenigen Jahren beschränkten sich derartige Untersuchungen auf die Aufnahme der sogenannten charakteristischen oder Schwärzungs-Kurve der Platte unter verschiedenen Bedingungen. Diagramme wurden gezeichnet, mit dem Logarithmus der Belichtung als Abszissen und der sogenannten Schwärzung oder dem Lichtabsorptionskoeffizienten der Platte als Ordinaten. Die Schwär-



zung ist indessen kein guter Maßstab für die Lichtwirkung; sie hängt von vielen anderen Faktoren ab und hat vom theoretischen Standpunkt nicht viel zu besagen. Eine der jetzt zur Untersuchung der Platte gebräuchlichen Methoden ist vom Verfasser (93) und von *Slade* und *Higson* in England angegeben worden. Das wesentliche bei dieser Methode ist, nicht die Schwärzung zu messen, sondern die prozentische Anzahl der entwickelten Körner zu zählen. Wenn ein Entwickler verwandt wird, der das Korn entweder ganz oder gar nicht reduziert, so ist diese Zahl vollkommen definiert und unabhängig von der Struktur des reduzierten Silbers. Man kann die Belichtungen als Abszissen und die prozentische Anzahl der entwickelten Körner als Ordinaten auftragen. Auf diese Weise erhält man eine Kurve, die weit besser als die alte Schwärzungskurve eine Charakteristik der Lichtwirkung darstellt. Die Technik zur Feststellung dieser Prozentkurve, die in meinem Laboratorium ausgebildet worden ist, besteht in folgendem: 1) Die zu untersuchende Emulsion wird in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen. 2) Die Platte wird verschiedentlich exponiert. 3) Sie wird mit einem geeigneten Entwickler entwickelt. 4) Das Silber wird mit einem Lösungsmittel wie Kaliumpermanganat entfernt und 5) die Körner werden in den belichteten und in den unbelichteten Teilen der Platte gezählt. Die Zahl der an den belichteten Stellen übrig gebliebenen Körner wird von der Zahl der an den unbelichteten Stellen vorhandenen abgezogen und so die Zahl der Körner gefunden, die entwickelbar geworden sind. Gewöhnlich besteht eine Emulsion aus Körnern verschiedener Größe und man muß dann den Prozentsatz entwickelbarer Körner für jede Korngröße besonders bestimmen.

Wenn wir mit Hilfe dieser Methode die Wirkung verschiedener Strahlungen untersuchen, so finden wir folgendes:

Wir betrachten zuerst  $\alpha$ -Strahlen von einer radioaktiven Substanz. Die  $\alpha$ -Strahlen enthalten den höchsten Energiebetrag, den wir in einem einzelnen Strahl konzentrieren können. Wir haben den Prozentsatz entwickelbarer Körner von einer bestimmten Größe bestimmt, nachdem wir sie  $\alpha$ -Strahlen ausgesetzt hatten, und haben gefunden, daß diese Zahl durch eine Formel des Typus

$$P = 100 (1 - e^{-kt})$$

ausgedrückt werden kann, wo  $t$  die Belichtungszeit ist und  $k$  eine der projektiven Fläche der Haloidkörner proportionale Konstante ist. (Fig. 24.) Zugleich maßen wir mittels der Szintillationsmethode die wirkliche Zahl von  $\alpha$ -Partikeln, die die Platte trafen, und berechneten die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen per projektive Fläche der Haloidkörner und per Sekunde. Diese Zahl ergab sich gleich der Konstanten  $k$ . Wenn nun die durchschnittliche Zahl der auf ein Korn auftreffenden Partikeln  $kt$  ist, so ist die prozentische Wahrscheinlichkeit, daß keine  $\alpha$ -Partikel das Korn trifft, gleich  $100 \cdot e^{-kt}$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein

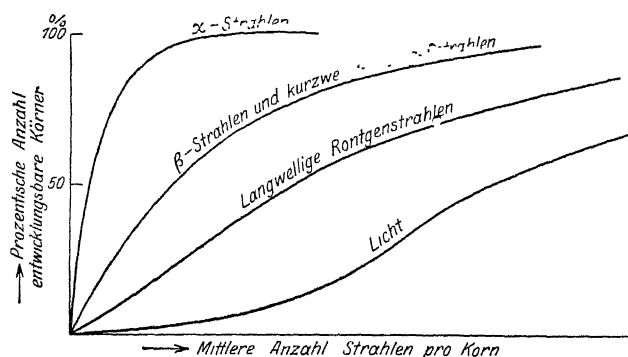


Fig. 24.

Variation der prozentischen Anzahl entwicklungsfähiger Körner mit der Belichtung durch  $\alpha$ -Strahlen,  $\beta$ -Strahlen, Röntgenstrahlen und Licht.

Korn von einer oder mehreren  $\alpha$ -Partikeln getroffen wird, ist daher  $100(1 - e^{-kt})$ , was gleich unserem  $P$  ist. Damit ein Korn entwickelbar wird, genügt es also, daß es von einer einzigen  $\alpha$ -Partikel getroffen wird. (95)

Wenn wir zu Strahlen geringerer Energie übergehen, kommen wir zu den  $\beta$ -Strahlen, d. h. mit hoher Geschwindigkeit bewegten Elektronen. Wir haben die  $\beta$ -Strahlen von Radium C untersucht und die Prozentkurve zu bestimmen versucht. Wenigstens die schnellen  $\beta$ -Strahlen scheinen Exponentialkurven wie die  $\alpha$ -Strahlen zu geben. (Fig. 24.) Wir haben die Zahl der  $\beta$ -Strahlen berechnet, die auf ein Korn treffen, und sie in die Formel  $P = 100(1 - e^{-kt})$  eingesetzt. Es ergab sich, daß die Kurve

zwar durch eine Gleichung dieser Form dargestellt werden konnte, daß der Exponent  $kt$  aber nicht gleich der Zahl der  $\beta$ -Strahlen ist, die das Korn treffen. Um ein Korn entwickelbar zu machen, muß eine viel größere Zahl von  $\beta$ -Strahlen das Korn treffen. (95)

Wenn wir zu nicht korpuskularen Strahlungen übergehen und im Sinne abnehmender Energie fortschreiten, kommen wir zunächst zu den  $\gamma$ -Strahlen und den Röntgenstrahlen hoher Frequenz. Bisher sind nur einige vorläufige Messungen mit diesen Strahlen ausgeführt worden. *Andersson* und der Verfasser haben gefunden, daß bei monochromatischen Röntgenstrahlen von den Wellenlängen  $0,15 \mu\mu$  ( $K\alpha$  — Linie des Kupfers) und  $0,41 \mu\mu$  ( $L\alpha$  — Linie des Silbers) die Beziehung zwischen Belichtung und Prozentsatz entwickelbarer Körner ebenfalls durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt wird. (95a)

Gehen wir zu Strahlungen niederer Frequenz oder gewöhnlichem Licht über, so finden wir eine anders gestaltete Kurve — eine Kurve mit Wendepunkt (Fig. 24). (96) Nach Meinung des Verfassers ist es eine der wichtigsten Aufgaben beim Studium des photographischen Prozesses, eine Erklärung für das Auftreten dieser veränderten Kurve bei niederen Frequenzen zu finden. Der beste Weg, dieses Problem anzugreifen, ist wahrscheinlich der, die Lücke zwischen den extrem hohen und extrem niederen Frequenzen auszufüllen, d. h. die Kurve für langwellige Röntgenstrahlen oder kurzwelliges ultraviolettes Licht aufzunehmen. Ein zweiter erfolgversprechender Weg, dieses Problem anzugreifen, ist das Studium der photographischen Wirkung langsamer Elektronen.

Die zweite neue Methode zur Erforschung des photographischen Prozesses ist das Studium der sogenannten entwickelbaren Keime. Eine Einsichtplatte wird mit  $\alpha$ -Strahlen belichtet und kurze Zeit, etwa 15 Sekunden, mit einem geeigneten Entwickler, z. B. mit Oxalatentwickler, behandelt. Dann wird in rotem Licht ein Mikrophotogramm aufgenommen, auf dem die Haloidkörner anscheinend unverändert erscheinen (Fig. 25a Tafel II). Nun wird, in einem gewöhnlichen Fixierbad, das Haloid weggenommen und dieselbe Stelle der Platte noch einmal photographiert. Es erscheinen kleine schwarze Punkte (Fig. 25b). Wenn wir eine

schwache Abbildung von a über b decken (Fig. 25c), so erkennen wir, daß die schwarzen Punkte innerhalb der verschwundenen Körner liegen. Es ist schwierig, die genaue Stelle der Platte und die identischen Körner wiederzufinden. Ich habe mich des Kunstgriffes bedient, die Emulsion mit fein gemahlenem Asbest zu mischen. Die feinen Nadeln geben ausgezeichnete Bezugslinien.

Diese Punkte oder Keime stellen die Ausgangszentren für die Reduktion der Körner dar. Sie nehmen natürlich im Laufe der Entwicklung an Größe zu, aber kaum an Zahl. Verschiedene Körner enthalten Keime in verschiedener Anzahl, und in jeder Größenklasse der Körner sind die Keime nach dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit verteilt, wie die folgende Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9.

Verteilung der entwickelbaren Keime auf die Körner einer photographischen Emulsion nach Belichtung mit  $\alpha$ -Strahlen. 765 Körner wurden untersucht und in zwei Klassen geteilt, deren erste die Körner mit einem Durchmesser unter  $1,18 \mu$  und deren zweite diejenigen mit einem Durchmesser über  $1,18 \mu$  umfaßt.

Zahl der Keime je Korn	Größenklasse 1 Zahl der Körner 263 Durchschnittlicher Durchmesser des Kornes $0,479 \mu$ Durchschnittliche Anzahl Keime je Korn $0,461$			Größenklasse 2 Zahl der Körner 502 Durchschnittlicher Durchmesser des Kornes $0,727 \mu$ Durchschnittliche Anzahl Keime je Korn $1,136$		
	Zahl der Körner	Häufigkeit in % beob.   berechnet		Zahl der Körner	Häufigkeit in % beob.   berechnet	
0	168	64,0	63,1	165	32,9	32,2
1	73	27,8	29,0	178	35,5	36,6
2	18	6,8	6,7	103	20,7	20,8
3	4	1,5	1,0	41	8,0	7,9
4	—	—	—	12	2,4	2,2
5	—	—	—	3	0,6	0,5

Ähnliche Versuche mit Körnern, die mit Röntgenstrahlen oder gewöhnlichem Licht bestrahlt worden waren, zeigten, daß

auch hier die Entwicklung von einzelnen Stellen des Haloidkorns ihren Ausgang nimmt und daß diese Punkte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt sind. Photogramme der Keime in verschiedenen Stadien der Entwicklung zeigen beim Vergleich, daß ein solcher Keim das ganze Korn in Silber verwandelt. Das besagt, die notwendige Bedingung für die Entwicklung des Haloidkorns ist die, daß es wenigstens einen solchen entwickelbaren Kern enthalten muß. Wenn  $v$  die mittlere Anzahl Keime je Korn ist, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß das Korn wenigstens einen entwickelbaren Keim enthält, durch Subtraktion von  $e^{-v}$  von der gesamten Wahrscheinlichkeit oder 1. Der Prozentsatz entwickelbarer Körner muß also sein

$$P = 100 (1 - e^{-v}).$$

Wir haben die Werte miteinander verglichen, die man einerseits durch direkte Zählung der Keime für den Prozentsatz an entwickelbaren Körnern erhält, andererseits durch nachträgliche Zählung der wirklich entwickelten Körner. Die Werte sind nicht identisch, die beiden Kurven verlaufen affin, aber die durch Zählung der Keime gewonnene verläuft etwas niedriger als die andere. Das beruht auf der Unmöglichkeit, alle Keime sichtbar zu machen, ohne sie zu einem unentwirrbaren Silbernetzwerk zu verschmelzen.

Eine statistische Durcharbeitung der Verteilung der Keime in den mittleren und äußeren Teilen der Körner, wie die Mikrophotogramme sie zeigen, hat dem Verfasser den Beweis erbracht, daß die entwickelbaren Keime, oder wenigstens diejenigen, auf denen die Entwicklungsfähigkeit der Haloidkörner beruht, in den Oberflächenschichten der Haloidkörner liegen.

Nach den beschriebenen Versuchen haben wir in der Zahl entwickelbarer Zentren je Flächeneinheit der Haloidkörner ein Maß für die Empfindlichkeit des Silberhaloidmaterials der Körner. Versuche von *Andersson* und dem Verfasser zeigen, daß diese Zahl für verschieden große Körner innerhalb derselben (ungemischten) Emulsion ziemlich konstant ist (Tabelle 10), aber von einer Emulsion zur andern ungeheure Verschiedenheiten aufweist.

Tabelle 10.

Prozentsatz entwickelbarer Körner und Zahl der entwickelbaren Keime in einer photographischen Emulsion.

Einheit der Belichtung (J): 1 Sekunde in 100 cm

Abstand von der glühenden Kugel einer 30 c. p. Pointolitlampe.

Durchschnittliche Kernoberfläche  a	Belichtung J = 1,0			Belichtung J = 1,56		
	P	$\nu$	$\nu/a = c$	P	$\nu$	$\nu/a = c$
$24,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$	38,5	0,48	$20 \times 10^6$	61	0,94	$39 \times 10^6$
$46,5 \times 10^{-9} \text{ „}$	56	0,82	$18 \times 10^6$	85	1,90	$41 \times 10^6$
$78,1 \times 10^{-9} \text{ „}$	77	1,47	$19 \times 10^6$	92	2,59	$33 \times 10^6$

Natürlich mag es Fälle geben, wo nicht alle Körner einer Emulsion untereinander vergleichbar sind, sondern wo verschiedene Körner unter verschiedenen Bedingungen entstanden sind und daher aus verschiedenartigem Silberhaloidmaterial aufgebaut sind. Solch eine Emulsion ist tatsächlich eine „gemischte“ Emulsion.

Wenn wir die Ergebnisse zusammenfassen, zu denen uns diese neuen Methoden im Studium photographischer Prozesse geführt haben, so haben wir die folgenden Tatsachen: Das Haloidkorn ist die Einheit des photographischen Prozesses. Wenigstens unter bestimmten Bedingungen wird es entweder ganz oder gar nicht entwickelbar, dann kann man einfach den Prozentsatz entwickelbarer Körner abzählen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen geben wahrscheinlich dieselbe Kurvenform, eine Exponentialkurve. Bei  $\alpha$ -Strahlen ist der Exponent gleich der Zahl der  $\alpha$ -Strahlen, die ein Korn treffen; bei  $\beta$ -Strahlen ist die Zahl kleiner. Die Ausgangspunkte der Entwicklung haben sich sichtbar machen lassen. Diese Punkte oder entwickelbaren Keime sind verhältnismäßig wenige, und ihre Zahl nimmt mit der Belichtung zu. Wenigstens ein Keim muß im Korn sein, um es entwickelbar zu machen, und daher ist, bei gegebener Belichtung, der Prozentsatz der entwickelbaren Körner gegeben durch die Formel:

$$P = (100 - e^{-\nu}).$$

Man kann die durchschnittliche Zahl der Keime aus der Zahl der entwickelbaren Körner berechnen. Wenn die Beziehung

zwischen Belichtung und Keimzahl auf der Einheit Kornoberfläche in Kurvenform aufgetragen wird, so geben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen gerade Linien, Licht eine Kurve, die zuerst konvex ist und dann in eine Gerade übergeht. Für  $\alpha$ - und wahrscheinlich auch für  $\beta$ -Strahlen bedeutet die Keimzahl die Zahl der von der Einheit Kornoberfläche absorbierten  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Partikeln und ist wahrscheinlich dieselbe auch für verschiedene Emulsionen. Bei Licht hingegen geben verschiedene Emulsionen verschiedene Kurven.

Um die Natur der entwickelbaren Keime zu erklären, sind drei verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. 1) Die Keime sind ein Zufallserzeugnis der Entwicklung. Die Reduktion muß irgendwo anfangen und sie fängt an diesen Punkten an. (98) Gegen diese Annahme kann man sagen, wenn die Keime ein Zufallserzeugnis der Entwicklung wären, so ist es einigermaßen überraschend, daß sie mit der Zeit nur wenig an Zahl zunehmen und daß ihre absolute Anzahl überhaupt so klein ist. 2) Die Keime sind in den Körnern als besonders lichtempfindliche Punkte schon vor der Belichtung vorhanden. (99) (100). 3) Die Zahl und Verteilung der Keime beruhen vollkommen auf der Wirkung der Strahlung, die das Haloidkorn trifft. (99) (101)

Ich glaube, wir dürfen die erste Hypothese, als recht ungeeignet die beobachteten Erscheinungen zu erklären, außer Betracht lassen. Wie steht es mit den zwei anderen? *Toy* ist der Ansicht, daß die Keime vor der Belichtung in den Körnern vorhanden sind und den einzigen empfindlichen Teil des Korns darstellen. Sie müssen von sehr geringer Anzahl, von verschiedener Empfindlichkeit sein, und ihre Empfindlichkeit muß durch eine Verteilungs- oder Häufigkeitskurve gegeben sein. Nun, diese extreme Form der Hypothese 2) scheint mir recht unwahrscheinlich. Wie kann sie die Tatsache erklären, daß bei  $\alpha$ -Strahlen der Prozentsatz entwickelbarer Körner unter der Voraussetzung berechnet werden kann, daß jedes auf ein Korn auftreffende  $\alpha$ -Teilchen dieses entwickelbar macht, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das jedes von einer oder mehreren  $\alpha$ -Partikeln getroffenes Korn entwickelbar wird? Wenn es so wenig empfindliche Stellen gibt, wie *Toy* annimmt, so hätten nur sehr wenige  $\alpha$ -Teilchen Aussicht, eine empfindliche Stelle des Korns zu treffen. *Silberstein* neigt zu der Ansicht, daß ein einziges Lichtquantum genügt, um einen entwickelbaren Keim zu schaffen, aber neuere

Versuche im Eastman Kodak Laboratorium haben gezeigt, daß mehrere hundert Quanten nötig sind, um ein Korn entwickelbar zu machen. *Silberstein* hat darauf seine Hypothese etwas abgeändert und nimmt eine begrenzte Zahl empfindlicher Stellen im Korn an. Indessen haben der Verfasser und *Andersson* schon auf den Widerspruch hingewiesen, der zwischen der Annahme der Keimbildung durch ein einziges Quantum und der Kurve besteht, die die Beziehung zwischen Belichtung und Prozentsatz entwickelbarer Körner für sichtbares Licht wiedergibt, und die, wie erwähnt, einen Wendepunkt aufweist.

Mir scheint, daß alle bisher bekannten Tatsachen auf Grund folgender Hypothese erklärt werden können: Die Oberfläche eines Haloidkorns ist an allen Punkten imstande, das Material für die Bildung eines entwickelbaren Keims zu liefern, aber die Empfindlichkeit ist von Punkt zu Punkt sehr verschieden. Die Empfindlichkeit ist definiert als der geringste Energiebetrag, der erforderlich ist, um die betreffende Stelle durch einen Entwickler von bestimmtem Reduktionspotential reduzierbar zu machen. Die Unterschiede in der Empfindlichkeit rühren wahrscheinlich von der Wirkung der Gelatine und anderer der Emulsion zugesetzten Stoffe her und hängen von der Bereitungsart der Emulsion ab.

Die Energie der  $\alpha$ -Teilchen ist groß genug, um einen entwickelbaren Keim — wahrscheinlich ein ultramikroskopisches Silberteilchen, groß genug, um als Kondensationskeim zu wirken — zu erzeugen, wo immer es das Korn trifft. Infolgedessen erhalten wir die Exponentialkurve und der Wert von  $kt$  in der Formel

$$P = 100 (1 - e^{-kt})$$

ist gleich der Zahl der  $\alpha$ -Partikeln, die das Korn treffen. Die Energie einer  $\beta$ -Partikel oder eines Hochfrequenzquantums (kurzwellige Röntgenstrahlen) ist noch groß genug, um einen entwickelbaren Keim zu erzeugen, aber nicht jede  $\beta$ -Partikel und nicht jedes Röntgenstrahlquantum, das das Haloidkorn trifft, gibt genügend Energie an die Oberflächenschicht des Kornes ab. Wir erhalten daher eine Exponentialkurve, die der obigen Gleichung folgt, aber  $kt$  ist kleiner als die Zahl der  $\beta$ -Partikeln oder Quanten, die das Korn treffen oder auch im Korn absorbiert



werden. Es ist auch möglich, daß nicht alle Stellen der Kornoberfläche empfindlich genug gegen  $\beta$ -Partikeln und Röntgenstrahlquanten sind. Die Energie eines Quantum sichtbaren Lichtes reicht jedenfalls nicht hin, um einen entwickelbaren Keim zu geben. Es ist dazu erforderlich, daß eine gewisse Minimalzahl von Quanten von einer gewissen Maximalfläche der Kornoberfläche absorbiert wird. Daher erhalten wir eine Kurve mit Wendepunkt, und eine große Zahl Quanten muß vom Korn absorbiert werden, ehe ein entwickelbarer Keim entsteht.

Diese Hypothese schließt die Annahme in sich, daß diese, wahrscheinlich aus einem kleinen Silberkern, einem winzigen kolloiden Silberteilchen bestehenden Keime oder Ausgangszentren eine gewisse Größe erreichen müssen, ehe sie als Kondensationskerne wirken können — genau wie *Zsigmondy* gefunden hat, daß die Goldteilchen erst von einer gewissen Größe an als Reduktionskeime wirken.

**Doppelte Umsetzung.** Als letzte Gruppe der Verfahren zur Darstellung von Kolloiden betrachten wir diejenigen, die auf doppelter Umsetzung beruhen. Hierunter fallen die Entstehung von Oxydsolen durch Hydrolyse, die Darstellung von Sulfidsolen durch Fällung löslicher Salze mit Schwefelwasserstoff, und verschiedene Verfahren, die auf der Bildung unlöslicher Salze beruhen.

Der Mechanismus der Bildung disperser Systeme durch doppelte Umsetzung ist von *Odén* an einem Beispiele sehr sorgfältig studiert worden. Es handelte sich um die Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu  $\text{BaSO}_4$ . Mit Hilfe der selbstaufzeichnenden Sedimentationswage, die er einige Jahre vorher (1916) konstruiert hatte, maß er die Größenverteilung der Teilchen und bemühte sich, den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Versuchsbedingungen und dem Dispersitätsgrad, sowie der Gestalt der Verteilungskurve des entstehenden Systems herauszufinden. (102) *Odén* fand, daß eine der wichtigsten Fehlerquellen bei dergleichen Untersuchungen die Bildung von Aggregaten ist. Um diese Aggregation zu verhindern oder schon gebildete Aggregate zu peptisieren, setzte er den Solen Kaliumcitrat zu. In der Fig. 26 ist der Flächenraum, der von der Kurve, der Abszisse und zwei Ordinaten eingeschlossen wird, ein Maß für die Masse

der Teilchen, deren Durchmesser zwischen zwei, den betreffenden Ordinaten entsprechenden Grenzen liegen. Man sieht, wie der Dispersitätsgrad mit der Konzentration zunimmt, d. h. mit dem Übersättigungsgrad. Ferner nimmt er zu mit sinkender Temperatur, wahrscheinlich wegen der verminderten Löslichkeit. (Fig. 27.)

Die Darstellung kolloider Lösungen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff hat in der Geschichte der Kolloide eine her-

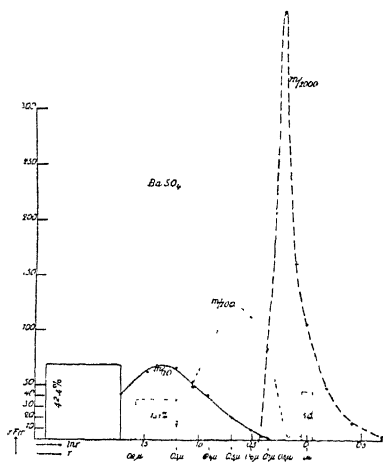


Fig. 26.

Größenverteilung der Teilchen und  
Konzentration der reagierenden  
Ionen (nach Odén).

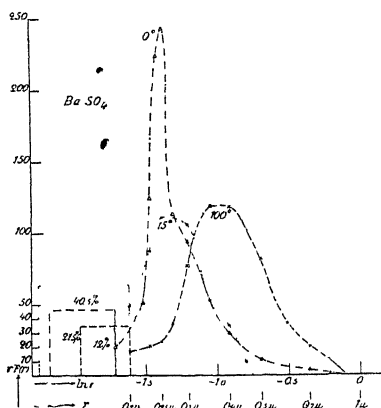


Fig. 27.

Größenverteilung der Teilchen und  
Temperatur (nach Odén)

vorrangende Rolle gespielt. Linder und Picton bereiteten ihre Arsensulfidsole, indem sie Lösungen von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff behandelten, und indem sie die Konzentration des  $As_2O_3$  änderten, erzeugten sie Sole von verschiedenem Trübungsgrad. Sie stellten sich vor, daß diese Solen aus Teilchen verschiedener Größe bestehen, und zwar so, daß die Sole aus verdünnten  $As_2O_3$ -Lösungen kleinere Teilchen enthalten als die Sole aus konzentrierten  $As_2O_3$ -Lösungen. (103) Börjeson konnte im Laboratorium des Verfassers beweisen, daß diese Annahme richtig ist. (104) Tabelle 11 gibt die Größe der  $As_2S_3$ -Teilchen an, die in Solen aus verschieden konzentrierten Lösungen enthalten sind.

Tabelle 11.  
Teilchengröße in Arsensulfidsolen.

Konzentration von $\text{As}_2\text{O}_3$	Radius des $\text{As}_2\text{S}_3$ - Teilchen
$1 \times 10^{-2}$ normal	39 $\mu\mu$
$5 \times 10^{-4}$ „	16 „
$1 \times 10^{-4}$ „	11 „

Nun haben wir bei Bariumsulfat gesehen, daß die Größe der Teilchen mit zunehmender Konzentration abnahm, und hier finden wir das genaue Gegenteil. Auch bei der Goldreduktion nahm die Größe der Teilchen mit wachsender Konzentration zu. Die Erklärung ist vielleicht in dem Wechselspiel zwischen Kernbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit zu suchen. Wo die chemische Reaktion an sich sehr rasch verläuft, wie bei der Bildung von  $\text{BaSO}_4$ , steigt die Kernbildungsgeschwindigkeit rascher mit der Konzentration als die Kristallisationsgeschwindigkeit, die Teilchen bleiben daher kleiner. Bei langsam verlaufender Reaktion, wie bei der Bildung von Schwefelarsen- oder Goldsolen, ist das umgekehrte der Fall. Eine andere Möglichkeit ist die, daß beim Arsensulfidsol und in ähnlichen Fällen sekundäre Teilchen vorliegen, entstanden durch Zusammenflockung der primären, und daß die Größe dieser Aggregate durch koagulierende Faktoren bedingt ist. Wenn es so ist, so können wir wahrscheinlich den Schluß ziehen, daß die Größe der Aggregate mit zunehmender Konzentration zunimmt, auch dann, wenn die Größe der Primärteilchen abnimmt.

Oxydsolen können durch Hydrolyse der Salze dargestellt werden, entweder durch Verdünnung der Lösung, oder durch Dialyse. Viele von *Grahams* Solen waren durch Hydrolyse und nachfolgende Dialyse des Gemisches dargestellt. In recht augenfälliger Weise zeigt folgender Versuch die Solbildung durch Hydrolyse: Einige Tropfen Ferrichloridlösung werden so weit verdünnt, daß eine fast farblose Lösung entsteht. Wenn diese Lösung erwärmt wird, so wird sie hydrolysiert und die Oxydteilchen kondensieren sich zu Kolloidteilchen. Nun ist die Lichtabsorption im Kolloid ungeheuer viel größer als in der molekularen Lösung, so daß die Solbildung an der Verdunkelung der

Flüssigkeit deutlich sichtbar wird. Man kann den Eisenoxyd-solen verschiedene Dispersitätsgrade erteilen, indem man verschiedene Chloridkonzentrationen anwendet. Die Beziehung zwischen dem Dispersitätsgrad und der Konzentration ist wieder dieselbe, wie bei der Sulfidbildung: die Teilchen werden um so kleiner, je geringer die Konzentration ist. (105)

Die Zahl der doppelten Umsetzungen, die zur Darstellung von Kolloiden angewandt worden sind, ist natürlich sehr groß, aber genauer vom theoretischen Gesichtspunkt aus sind diese Reaktionen noch nicht studiert worden. Hierher gehören einige von *Grahams* klassischen, in seiner ersten Abhandlung „Diffusion in Flüssigkeiten angewandt auf die Analyse“ (1) beschriebenen Methoden zur Darstellung von Kolloiden. Kieselsauresole stellte er dar, indem er Natriumsilikat mit Salzsäure spaltete und dialysierte. Verschiedene Oxydsole bereitete er, indem er das Oxyd aus einer Salzlösung als Gel fällte, peptisierte und dialysierte.

Sole der Silberhaloide sind durch Reaktion zwischen Silbernitrat und einem löslichen Haloid dargestellt worden. *Lottermoser* hat diese Reaktion studiert und hat gezeigt, daß ein AgJ-Sol, das in einer Lösung mit überschüssigem KJ entstanden ist, negativ geladene Teilchen hat, ein mit Überschuß von  $\text{AgNO}_3$  gefälltes dagegen positiv geladene. (106)

Einige doppelte Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln sind zur Bereitung von Organosolen solcher Stoffe benutzt worden, die wegen ihrer großen Löslichkeit in Wasser als Hydrosole nicht beständig sind. So hat *Paal* mit Mitarbeitern Sole von NaCl, NaBr, NaJ in Benzol dargestellt. (107)

### Reinigung.

Wenn man von der Reinheit eines Kolloids spricht, so meint man gewöhnlich das Verhältnis zwischen der dispersen Phase und den Kristalloiden, besonders den Elektrolyten. Um elektrolytfreie Kolloide darzustellen, muß man sehr reine Gefäße verwenden, Gefäße aus schwer schmelzbarem Glase, die man mit heißer Chromschwefelsäure reinigt und dann stundenlang mit heißem Wasser oder Dampf behandelt. Sehr wichtig ist natürlich auch, daß das Wasser für die Hydrosole und die organischen

Flüssigkeiten für die Organosole rein sind. Über die Eigenschaften des Wassers ist vom kolloidchemischen Standpunkt gearbeitet worden, aber einstweilen ohne ganz befriedigenden Erfolg. Verunreinigungen haben oft einen großen Einfluß auf die Solbildung. Organische Beimengungen, wie Fette und Öle, sind schon in Spuren imstande, die Eigenschaften eines nach der Keimmethode dargestellten Goldsols vollständig zu verändern. Das Wasser, das zu solchen Zwecken dienen soll, muß daher wiederholt über Permanganat umdestilliert werden und in einer Schlange aus bestem Material, z. B. aus Quarz, kondensiert werden. Silber ist unbrauchbar wegen der Löslichkeit von Silberoxyd in Wasser. Wasser, das in einem Silbergefäß kondensiert worden ist, enthält Silberteilchen, entstanden durch Reduktion von Silberoxyd, und diese wirken natürlich als Keime. Auch Kieselsäure, die sehr leicht aus den Glasgefäßen in Lösung geht, muß vermieden werden.

Wenn Organosole mit einer leicht oxydierbaren dispersen Phase dargestellt werden sollen, so müssen die verwandten Flüssigkeiten völlig trocken und frei von oxydierenden Substanzen sein.

Für gewisse Zwecke muß das Wasser optisch leer, d. h. frei von suspendierten Teilchen, sein. Eins der besten Mittel hierfür scheint die Filtration, unter bestimmten Kautelen, durch Kolloidmembranen zu sein. (108) Auch Schleudern kann zum Ziele führen. Läßt man reines Wasser mehrere Monate lang bei ganz konstanter Temperatur in einer Flasche stehen, so kann man ein von suspendierten Teilchen verhältnismäßig freies Wasser abhebern. Vollständig teilchenfreie Flüssigkeiten lassen sich nur durch Vakuumdestillation ohne Sieden gewinnen. (*Martin und Kenrick.*) (109)

In manchen Fällen ist die Gegenwart einer gewissen Menge von Ionen notwendig, um dem darzustellenden Kolloid Beständigkeit zu erteilen und Ausflockung zu verhindern. Diese Menge Ionen muß man dann natürlich dem Sol belassen. Oft ist aber die Ionenkonzentration in einem frisch bereiteten Sol viel höher, als zur Stabilität notwendig oder auch nützlich ist. Eine der Methoden, solche überflüssigen Ionenmengen zu entfernen, besteht in Fällung und Wiederauflösung der Fällung.

Ein Schwefelsol, aus Natriumthiosulfat und Schwefelsäure

bereitet, kann durch Fällung mit Natriumchlorid gereinigt werden. Die Fällung wird in Wasser gelöst, noch einmal gefällt und noch einmal gelöst. Auf diese Weise kann die Schwefelsäure und das Sulfat entfernt werden. Silberkolloide sind durch Fällung mit Ammoniumnitrat, Lösung und erneute Fällung mit Alkohol erfolgreich gereinigt worden.

Wenn man das Koagulum von der Flüssigkeit abschleudern will, so muß man die Zentrifugalkraft nicht zu stark wählen, damit die Teilchen nicht zu fest aneinander gepreßt werden. Bei zu starkem Schleudern wird das Gel manchmal irreversibel, die Teilchen sind durch den starken Druck mit einander verkittet.

Zu den ältesten und gebräuchlichsten Methoden der Reinigung von Kolloiden gehört die Dialyse, die von *Graham* schon 1861 angewandt worden ist. Bei dieser Methode trennt eine geeignete Membran die zu reinigende Lösung vom Dispersionsmittel, eine Membran, die den Kristalloiden den Durchgang gestattet, aber die Kolloide zurückhält. Viele verschiedene Formen von Dialysatoren sind vorgeschlagen worden. Fig. 28 (110) zeigt eine Anordnung, die im Laboratorium des Verfassers zur Reinigung von Proteinen verwendet worden ist. Der Kollodiumbeutel A ist an einem Gummistopfen B befestigt, durch den ein Glasrohr C geht. Das zu dialysierende Sol wird durch dieses Rohr eingefüllt, das dann mit dem Gummischlauch F und Glasstab G verschlossen wird. Eine Batterie solcher

Beutel hängt an Ebonitplatten E und wird durch die Löcher der Ebonitplatte D durchgeführt, die auf einem Glastrog ruht. Ein ständiger Strom destillierten Wassers J—H fließt erst durch eine Toluolschicht und dann in den Trog. Das ganze System befindet

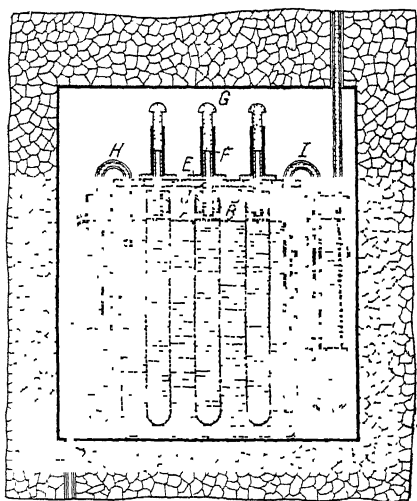


Fig. 28.

Eisdialysator für Proteine.

Beutel hängt an Ebonitplatten E und wird durch die Löcher der Ebonitplatte D durchgeführt, die auf einem Glastrog ruht. Ein ständiger Strom destillierten Wassers J—H fließt erst durch eine Toluolschicht und dann in den Trog. Das ganze System befindet

sich in einem Eisschrank und wird in der Nähe von  $0^{\circ}$  gehalten, um die Hydrolyse so weit wie möglich einzuschränken.

Wichtig ist bei der Dialyse die Natur der Membran. *Zsigmondy* und seine Mitarbeiter haben die Eigenschaften verschiedener Membranen untersucht. (111) Sie verglichen die Leistungen von Kollodium- und Pergamentpapiermembranen. Kollodiummembranen kann man mit Poren verschiedener Weite herstellen, je nach der Konzentration der benutzten Kollodiumlösung, und kann sie dann für Sole verschiedener Dispersität benutzen.

Eine der Versuchsreihen gab folgende Werte:

Tabelle 12.

Vergleich der Leistungen verschiedener Membranen  
bei der Dialyse.

Kollodium		Pergamentpapier	
Dauer der Dialyse in Stunden	Relative Menge der noch vorhandenen Elektrolyte	Dauer der Dialyse	Relative Menge der noch vorhandenen Elektrolyte
0	205	0	193,5
$1\frac{1}{4}$	12,5	3	77,2
$2\frac{1}{2}$	2,5	6	36,8
$3\frac{1}{2}$	1,0	9	20,5
5	0,5	21	3,0
6	0,13	24	1,5
7	0,08	30	0,75
8	0,04	45	0,13
9	0,03	51	0,05
20	0,004	77	0,01

Die Tabelle zeigt, daß Kollodium weit wirksamer ist, als Pergamentpapier, aber viel hängt von der Darstellung der Kollodiummembran ab. Um einen rasch arbeitenden Dialysator mit weiten Poren zu bekommen, muß man das Kollodium in einer Alkohol-Äther-Mischung lösen, die an Alkohol reich ist. Natürlich dürfen die Poren nicht so groß sein, daß die Kolloidteilchen durchgehen.

Statt die Elektrolyte durch die Membran diffundieren zu lassen, kann man Druck anwenden und einen Teil des Dispersionsmittels mitsamt den Elektrolyten durch die Membran filtrieren: man nennt das Ultrafiltration. (112) (113). Die Ultrafiltration ist in der neuesten Zeit ausgearbeitet worden, besonders von *Bechhold*. (114) Fig. 29

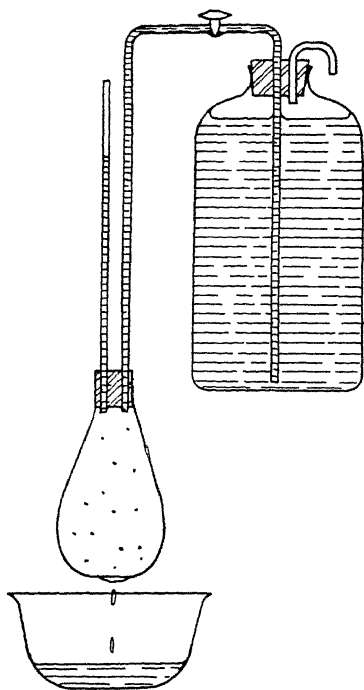


Fig. 29.  
Ultrafilter für niedrigen Druck.

zeigt ein einfaches Ultrafilter für schwachen Druck. Das Sol wird in einen Kollodiumbeutel gefüllt und Wasserdruck darauf gegeben.

Fig. 30 zeigt einen anderen Ultrafiltrationsapparat, von *Bechhold* angegeben, der für hohen Druck gebraucht wird. Das Filter wird auf ein metallenes Stützgewebe aufgebracht und dann das Kolloid in das Gefäß eingefüllt. Der Apparat soll bei hohen Drucken, etwa 15 Atmosphären, gebraucht werden. Die vielen Metalloberflächen bringen die Gefahr der Verunreinigung

mit sich und deshalb kann *Bechholds* Apparat kaum zur Filtration empfindlicher anorganischer Sole benutzt werden. Zur Rei-

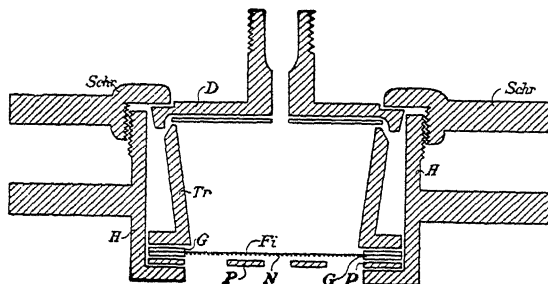


Fig. 30.  
*Bechholds* Ultrafilter für hohen Druck.



nigung organischer Sole, z. B. von Proteinen, hat er sich indessen bewährt.

Ultrafiltration und Dialyse können miteinander verbunden werden (*Wegelein*), wie Fig. 31 zeigt. (115) Der Trichter *a* ist oben durch die Membran *m* geschlossen, die der Platte *P* anliegt, und ist völlig mit Flüssigkeit gefüllt, wenn die Filtration vor sich geht. Der Druck wird bei *D* gegeben. Ultrafiltration geht gleichzeitig mit gewöhnlicher Diffusion durch die Membran vor sich.

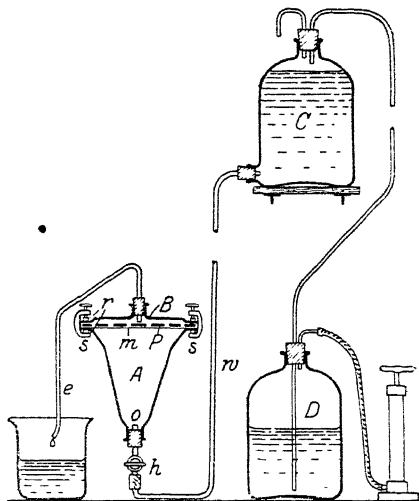


Fig. 31.

*Wegeleins* Apparat für kombinierte Dialyse und Ultrafiltration.

Ein anderes Verfahren, das sich einer Membran bedient, um die Kolloidteilchen während der Reinigung zurückzuhalten, ist die sogenannte Elektrodialyse, die in neuester Zeit ausgearbeitet worden ist. Fig. 32 zeigt das Prinzip. Das Gefäß ist in drei Teile *A*, *B* und *C* geteilt, die Scheidewände sind für Elektrolyte, aber nicht für Kolloidteilchen durchlässige Membranen. *A* und *C* enthalten das reine Dispersionsmittel. Das Wasser in *A* und *C* wird von Zeit zu Zeit erneuert, die Produkte der Elektrolyse werden so entfernt und das Sol in *B* wird allmählich gereinigt.

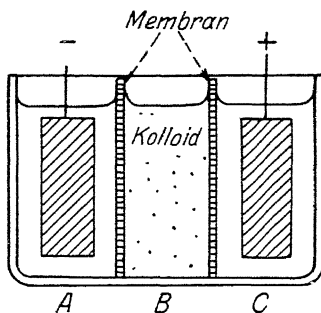


Fig. 32.

Anordnung für Elektrodialyse.

Man kann bei der Elektrodialyse Kollodiummembranen verwenden. Fig. 33 zeigt den Apparat, den *Odén* zur Reinigung von Schwefelsolen benutzt hat. (116) Die Kollodiummembran ist an dem Rohr *E* befestigt. Nachdem der ganze Apparat mit Wasser gefüllt ist, wird ein hochkonzentriertes Schwefelsol durch *C* ein-

geführt und schichtet sich bei H unter das Wasser. Nun wird Strom durchgeleitet und die negativ geladenen Teilchen wandern nach E, während das Chlor des Elektrolyten sich bei D sammelt und von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Nach einer bestimmten Zeit wird der Hahn B geöffnet und bei A Luft eingblasen. Die Flüssigkeit teilt sich in zwei Teile und die gereinigte kolloide Schwefellösung kann aus dem Knie unter E herausgenommen werden.

Ein neues Membranmaterial für elektrodialytische Versuche ist neuerdings von der Electro Filtros Company, Rochester, New

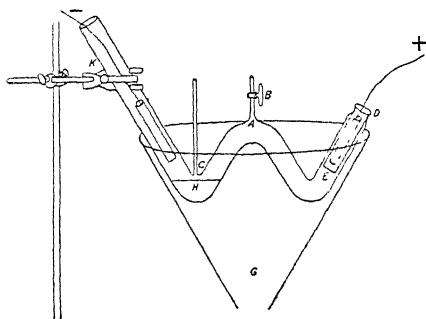


Fig. 33.  
Odéns Apparat für Elektrodialyse.

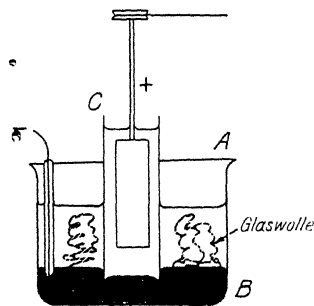


Fig. 34.  
Krögers Zelle zur  
Reinigung von Kolloiden.

York, auf den Markt gebracht worden. Diese Membranen bestehen aus Platten poröser Kieselsäure und die Poren der Platten sind mit einem Kieselsäuregel gefüllt. Diese Membranen haben sich zur Reinigung von Gelatine bewährt.

Eine andere recht interessante Art der Elektrodialyse ist zur Darstellung von Kieselsäuresolen verwandt worden. (117) Sie ist eine Modifikation der *Hildebrandzelle*, die in elektrochemischen Anlagen in Betrieb ist. In Fig. 34 ist A ein Glasgefäß und B eine Quecksilberschicht. In der Mitte reicht ein Glasrohr C ins Quecksilber hinunter. Dieses Rohr wird mit dem zu reinigenden Sol, z. B. Natriumsilikat, beschickt. Im äußeren Gefäß befindet sich Wasser. Das Quecksilber ist Kathode, und das innere Rohr enthält eine rotierende Anode, etwa von Platin, wie man sie in der Elektroanalyse benutzt. Wenn nun der Strom durch die Natriumsilikatlösung geht, so wird sie elektrolysiert und das abgeschiedene Natrium amalgamiert sich mit dem Queck-

silber. Die Bewegung der Anolyten teilt sich dem Quecksilber mit, so daß das Amalgam nach und nach mit der äußeren Flüssigkeit in Berührung kommt und von ihr zersetzt wird. Die Zersetzung wird beschleunigt, wenn das äußere Gefäß Glaswolle enthält, die mit Wasser durchtränkt ist. Die Kieselsäure bleibt in der Anodenkammer und bildet eine kolloide Lösung. Der Fortschritt des Prozesses kann am Abfall des Stromes verfolgt werden. Wenn der Strom anfänglich 0,55 amp stark ist, so ist er nach einer Stunde auf 0,18 amp und nach zwei Stunden auf 0,08 amp gesunken — eine ziemlich schnelle Reinigung.

Auch Sedimentation ist versucht worden, um Kolloide zu reinigen, ist aber natürlich nur dann anwendbar, wenn sie einigermaßen schnell vor sich geht, und immer bleibt die Gefahr, daß die starke Konzentration der Teilchen am Boden zur Bildung eines irreversiblen Koagulums führt. *Westgren* hat im Laboratorium des Verfassers dieses Verfahren mit Erfolg zur Reinigung von Goldsolen verwandt, und auch *Perrin* hat es, bei seinen klassischen Versuchen über die Brownsche Bewegung, zur Reinigung von Gummigut-Suspensionen angewendet.

## 2. Teil.

### Das Kolloidteilchen als molekular-kinetische Einheit.

#### Die Brown'sche Bewegung.

Zu der Zeit, als *Siedentopf* und *Zsigmondy* ihr erstes Ultramikroskop erbauten, herrschte unter den führenden Physikochemikern eine rein thermodynamische Betrachtung der Lösungen vor. (119) Seit den Untersuchungen *Siedentopfs* und *Zsigmondys* wissen wir, daß die kolloide Lösung aus aufgeschwemmten Teilchen besteht. Das hieß nach damaligen Anschauungen: solche Lösungen dürfen weder osmotischen Druck, noch Diffusion aufweisen. In einem Gefäß, das durch eine, für das Lösungsmittel durchlässige, für die Kolloidteilchen undurchlässige Membran in zwei Teile geteilt ist, ist vom rein thermodynamischen Standpunkt keine Veränderung der freien Energie vor auszusehen, wenn sich die Membran bewegt, d. h. wenn das Volumen des Sols sich ändert.

Vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie muß man hingegen dieselbe Veränderung der freien Energie erwarten, als wenn es sich um eine gewöhnliche Lösung handelte. Nach dieser Anschauung muß die kinetische Energie eines schwebenden Teilchens im Sol dieselbe sein, wie die kinetische Energie einer Molekel. Das heißt, die mittlere Energie des Teilchens ist

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N}$$

worin  $R$  die Gaskonstante ist,  $T$  die Temperatur,  $N$  die Zahl der Molekeln im Mol, die sogenannte *Avogadro'sche Zahl*. In absoluten Einheiten ist

$$R = 83,19 \times 10^6$$
$$\text{und } N = 6,06 \times 10^{23}$$

Vom kinetischen Standpunkt wäre also zu erwarten, daß die

kolloide Lösung osmotischen Druck aufweist, genau wie eine gewöhnliche Lösung. Wir müssen aber bedenken, daß die Konzentration in Mol per Liter gemessen wird. Eine einmolare Lösung eines Kolloids ist, vom kinetischen Standpunkt, eine solche, die  $N$  Teilchen im Liter enthält, genau so viele, wie ein Mol Molekeln hat. Das wurde von *Einstein* in seiner ersten klassischen Abhandlung über die Brownsche Bewegung 1905 ausgeführt — wenige Jahre nach der Erfindung des Ultramikroskops durch *Siedentopf* und *Zsigmondy*.<sup>\*</sup> Er zeigte, daß nach der kinetischen Molekulartheorie die kolloiden Lösungen osmotischen Druck haben und diffundieren müssen, genau wie gewöhnliche Lösungen, daß zwischen einem schwebenden Teilchen und einer Molekel kein Unterschied besteht. Die Teilchen in einer kolloiden Lösung sind, nach der von *Einstein* vertretenen kinetischen Anschauung, ständig dem Aufprall der umgebenden Molekeln ausgesetzt und müssen sich daher selbst ebenfalls bewegen. Die einzelnen Molekeln können wir nicht wahrnehmen, oder doch nur, wenn sie mit einem ganz außerordentlich hohem Energiebetrag begabt sind, wie die  $\alpha$ -Teilchen radioaktiver Stoffe; die Teilchen in einer kolloiden Lösung können wir dagegen sehen. So gestatten sie uns einen unmittelbaren Einblick, oder richtiger, geben uns ein unmittelbares Bild von der Welt der Moleküle. Die mikroskopischen Erscheinungen sind eine Abbildung der molekularen.

Daher das große Interesse, mit dem wir die Bewegung der Teilchen in kolloiden Lösungen verfolgen. Die Betrachtung dieser Erscheinungen zeigt uns eine Welt, einen Mikrokosmos, mit teilweise ganz anderen Naturgesetzen als denen, die in unserer gewohnten makroskopischen Welt gelten. Tatsächlich sind die Brownschen Bewegungen bis heute das einzige Gebiet der Naturwissenschaft, wo die Voraussagungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung streng und in weitem Umfange geprüft werden konnten.

Die Eigenschaften der Kolloide hängen weitgehend von der Bewegung der Teilchen ab und das Studium der Brownschen Bewegungen ist daher für die Kolloidwissenschaft von großer, ganz allgemeiner Bedeutung. *Smoluchowski* konnte aus den Gesetzen der Brownschen Bewegung eine Formel für die Koagulationsgeschwindigkeit ableiten.

Osmotischer Druck. Die erste Eigenschaft, die wir, von diesem Standpunkt aus, in kolloiden Lösungen suchen müssen, ist der osmotische Druck. Er muß gleich

$$P = \frac{RT}{N} n$$

sein, wo  $n$  die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit ist. Für den gewöhnlichen osmotischen Druck gilt nämlich

$$p = RTc$$

wo  $c$  die Zahl der Mole in der Volumeneinheit ist, und

$$c = \frac{n}{N}$$

Wenn man versuchen wollte, die Gleichwertigkeit eines Kolloidteilchens mit einer Molekel durch direkte Messung des osmotischen Druckes zu beweisen, so würde man finden, daß der Versuch sehr schwierig ist, wegen der verschwindenden Kleinheit des osmotischen Druckes. In allen kolloiden Lösungen, deren Dispersitätsgrad bestimmbar ist, ist die Zahl der Teilchen verhältnismäßig klein.

Betrachten wir ein Goldsol; wir können kaum zu kleineren Teilchen als  $1 \mu\mu$  kommen. Wir rechnen mit einem Radius von  $1 \mu\mu$ , und mit der allerhöchsten Konzentration, die erreichbar ist, etwa 0,5%. Wir kommen dann für den osmotischen Druck zu Werten von nur 1—2 mm Wassersäule. Es ist äußerst schwierig, so kleine Drucke zu messen und sicher zu sein, daß sie nicht von geringen Elektrolytmengen herrühren, die als Verunreinigungen zurückgeblieben sind. Die Membranen, die uns zu Gebote stehen, sind nicht vollkommen; sie haben immer eine gewisse Undurchlässigkeit für Salze, und es ist daher schwer, die Abwesenheit von kristalloiden Verunreinigungen ganz sicher behaupten zu können. *Zsigmondy* hat mit sehr feinkörnigen Goldsolen gearbeitet und behauptet, tatsächlich ihren osmotischen Druck gemessen zu haben. (121) Zugleich maß er die Größe der Teilchen ultramikroskopisch und verglich diese gemessenen mit den aus dem osmotischen Druck berechneten Werten. Seine Zahlen stimmen tatsächlich recht gut, trotzdem halte ich seine Versuche für nicht ganz überzeugend.

**Diffusion.** Die zweite Erscheinung, die wir, vom kinetischen Gesichtspunkt, in einem Sol zu finden erwarten, ist Diffusion. Für die Diffusionskonstante einer kolloiden Lösung gilt der Ausdruck

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f}$$

wo  $f$  die Reibungskraft ist, die von den Molekeln des Dispersionsmittels auf das schwebende Teilchen ausgeübt wird. Ist das Teilchen kugelförmig, so haben wir

$$f = 6 \pi \eta r$$

wo  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit und  $r$  der Teilchenradius ist.

Die Diffusionskonstante  $D$  ist durch die bekannte Gleichung definiert:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$$

die ausdrückt, daß die zeitliche Veränderung der Konzentration proportional ist der Änderung des Konzentrationsfalles längs der  $x$ -Achse.

Um die Diffusion messen und die kinetische Formel prüfen zu können, müssen wir die Lösung der Diffusionsgleichung kennen. Folgendes ist eine Lösung, mittels der die üblichen Tabellen konstruiert sind, die wir zur Berechnung von Diffusionsversuchen benutzen. (122) Wir setzen die ganze Höhe der Flüssigkeit gleich  $H$ , Höhe der Lösung =  $h$ , die ursprüngliche Konzentration =  $c$ , und kommen zu folgender etwas verwickelten Formel (*Stefan*)

$$c = c_0 \frac{h}{H} + 2 \frac{c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi h}{H} \cos \frac{n\pi x}{H} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2}}$$

Hieraus können wir die Menge des Gelösten in verschiedenen Schichten der Flüssigkeit berechnen. Um die Rechnung zu erleichtern, ist es rätlich, bei den Versuchen die ursprüngliche Höhe der Lösung gleich  $\frac{1}{4}$  der Diffusionssäule zu machen, d. h.  $H = 4h$ . Für diesen besonderen Fall sind Tabellen berechnet,

und wenn wir in den 4 Schichten, in die wir die diffundierende Lösung teilen können, die Konzentrationen bestimmen, so können wir mit Hilfe dieser Tabellen D berechnen. (123, 134) (*Scheffer, Kawalki.*)

Bei gewöhnlichen Diffusionsversuchen braucht man daher nicht auf die ursprüngliche Lösung der Gleichung zurückzugehen.

Der Verfasser hat an Goldsoln mit bekanntem Teilchendurchmesser die Diffusion gemessen, um die kinetische Formel zu prüfen. (125) Fig. 35 zeigt den benutzten Diffusionszylinder. Mittels der Pipette B konnte das Sol unter das Dispersionsmittel geschichtet werden.

Der Apparat stand in einem Thermostat in einem Zimmer von konstanter Temperatur. Nachdem die Diffusion eine Zeitlang vor sich gegangen war, wurde die Diffusionssäule in vier Teile geteilt. Der Dreiweghahn  $M_1$  wurde in die Lage 2 gedreht und durch ein Ansatzrohr a und mittels Luftdruck wurde die diffundierende Lösung vom Boden des Rohrs D in kleine kalibrierte Flaschen gedrückt, deren jede  $\frac{1}{4}$  des Volumens der Diffusionsflüssigkeit

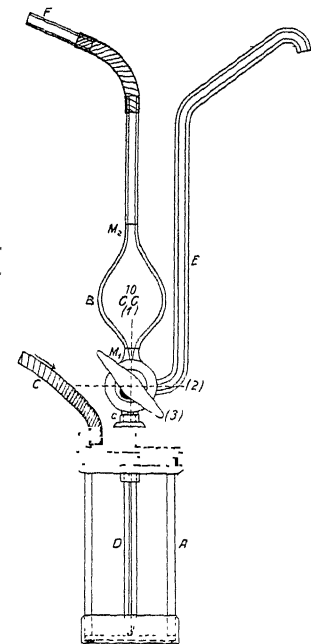


Fig. 35.  
Diffusionsapparat.

faßte. In jeder Schicht wurde die Konzentration bestimmt und aus diesen Werten die Diffusionskonstante berechnet. Mittels der Gleichung

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

können wir, wenn die Diffusionskonstante und die Viskosität bekannt ist, den Teilchenradius berechnen. Die Diffusionsversuche gaben  $r = 1,29 \mu\mu$ . Andererseits wurde der Radius mittels *Zsigmondys* Keimmethode bestimmt (vgl. S. 47); diese Methode gab als Teilchengröße  $r = 1,33$ . Die beiden Zahlen stimmen so gut untereinander überein, wie sich nur erwarten läßt. Wenn



man umgekehrt 1,33 als den wahren Wert für  $r$  zugrunde legt und daraus die Avogadrosche Konstante  $N$  berechnet, so findet man  $5,8 \cdot 10^{23}$ . Der wahrscheinliche Wert für  $N$  ist etwa  $6,06 \cdot 10^{23}$  (*Millikan*).

Noch in einer zweiten Art können Diffusionsversuche dazu dienen, die kinetische Theorie zu prüfen, nämlich durch Messung der Konzentration in verschiedenen Höhen des diffundierenden Kolloids. Angenommen, wir hätten eine ganz dünne Schicht der diffundierenden Lösung unter einer hohen Säule des Diffusionsmittels. In diesem Falle hat die Diffusionsgleichung eine viel einfachere Lösung. Wenn  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen in den Höhen  $x_1$  und  $x_2$  bedeuten, so finden wir:

$$\begin{aligned} c_1 &= A \cdot e^{-\frac{x_1^2}{4Dt}} \\ c_2 &= A \cdot e^{-\frac{x_2^2}{4Dt}} \\ \text{also} \quad \frac{c_1}{c_2} &= e^{-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4Dt}} \end{aligned}$$

Wir können also aus zwei Konzentrationen, den zugehörigen Höhen und der Zeit die Diffusionskonstante  $D$  berechnen.

*Westgren* hat im Laboratorium des Verfassers einige Versuchsreihen mit Selen- und Goldsolen nach dieser Methode angestellt. (126) Die Konzentration wurde gemessen, indem die Teilchen im Ultramikroskop gezählt wurden. Ein Dunkelfeldkondensator wurde benutzt und das Sol befand sich in einer schmalen Zelle, die auf einem Objektglas befestigt war. Zu Anfang wurden alle Teilchen durch Zentrifugieren auf den Boden der Zelle gebracht. Die aus den  $D$ -Werten berechneten  $r$ -Werte stimmten sehr gut mit den nach anderen Methoden bestimmten  $r$ -Werten.

**Sedimentationsgleichgewicht.** Die dritte Grunderscheinung, die wir nach der kinetischen Auffassung in Solen finden müssen, ist das sogenannte Sedimentationsgleichgewicht. In jeder kolloiden Lösung muß sich ein Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck oder Diffusion und Schwerkraft einstellen. Die Schwerkraft zieht die Teilchen zum Boden des

Gefäßes, die Diffusion treibt sie in die Flüssigkeit hinauf. Nach einiger Zeit halten sich die beiden Kräfte das Gleichgewicht.

*Einstein* (120) war der erste, der diese Erscheinung voraussagte, und später (1906) führte *Smoluchowski* (127) aus, daß in einer kolloiden Lösung genau dasselbe Gesetz gelten muß, das unter dem Namen des hypsometrischen Gesetzes für die Abnahme des Luftdrucks mit der Höhe bekannt ist. Es lautet:

$$p_2 = p_1 \cdot e^{-\frac{M}{RT} g (x_2 - x_1)}$$

worin  $M$  das Molargewicht des Gases ist,  $g$  die Gravitationskonstante,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur.

Genau dieselbe Formel muß für kolloide Lösungen gelten. Wir haben nur das Molargewicht mittels der Konstanten des Sols auszudrücken. Das Molargewicht eines Kolloids ist gleich der Avogadroschen Zahl  $N$ , multipliziert mit der scheinbaren Masse des Teilchens, oder für kugelförmige Teilchen

$$M = N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d),$$

wo  $\rho_p$  die Dichte des Teilchens und  $\rho_d$  die Dichte des Dispersionsmittels ist. Daraus folgt für den osmotischen Druck des Sols

$$p_2 = p_1 \cdot e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) (x_2 - x_1) g}.$$

Nun ist der osmotische Druck proportional der Teilchenzahl in der Volumeneinheit nach der Gleichung

$$p = \frac{RT}{N} n$$

so daß wir für den osmotischen Druck  $p$  die Teilchenzahl  $n$  einsetzen können, also:

$$n_2 = n_1 \cdot e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) (x_2 - x_1) g}.$$

Das heißt: In einem Sol im Sedimentationsgleichgewicht können wir aus der Teilchenzahl in einer bestimmten Höhe, dem Teilchenradius und dem Dichtenunterschied zwischen Teilchen und Dispersionsmittel die Teilchenzahl in jeder anderen Höhe berechnen.

Eine sehr einfache Ableitung der obigen Formel hat *Perrin* gegeben, der sie als erster experimentell an dispersen Systemen geprüft hat. (128)

Wenn sich eine kolloide Lösung im Gleichgewicht in einem zylindrischen Gefäß von 1 cm<sup>2</sup> Basis befindet, so sind die osmotischen Drucke in den Höhen  $x_1$  und  $x_2$

$$p_1 = \frac{RT}{N} \cdot n_1 \qquad p_2 = \frac{RT}{N} \cdot n_2.$$

Wenn sich  $x_1$  und  $x_2$  nähern, so daß  $x_1 - x_2 = dx$ , so haben wir:

$$p_1 - p_2 = p - (p + dp) = \frac{RT}{N} n - \left( \frac{RT}{N} n + \frac{RT}{N} dn \right) \\ dp = \frac{RT}{N} \cdot dn.$$

Diesem Unterschied des osmotischen Druckes in den Höhen  $x_1$  und  $x_2$  hält das Gewicht der Teilchen die Wage, die zwischen den horizontalen Ebenen bei  $x_1$  und  $x_2$  eingeschlossen sind. Wenn  $n$  die Teilchenzahl in der Volumeneinheit ist, so ist  $n \cdot dx$  die Teilchenzahl zwischen den Ebenen und die Schwere ist

$$n \cdot dx \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_p - \rho_d).$$

Daraus gewinnen wir

$$-\frac{RT}{N} \cdot dn = n \cdot dx \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_p - \rho_d) \\ \frac{dn}{n} = -\frac{N}{RT} \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_p - \rho_d) dx.$$

Integriert, gibt dies die Gleichung

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{N}{RT} \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) (x_2 - x_1) g}.$$

Die erste experimentelle Prüfung dieser Gleichung wurde 1908 von *Perrin* ausgeführt. (128) Er zählte die Teilchen und maß ihren Radius in verschiedenen Höhen eines Sols, in dem das Sedimentationsgleichgewicht erreicht war. Seine Zählungen wurden in einem Mikroskop mit Dunkelfeldkondensator ausgeführt, und die Entfernungen zwischen den Höhen  $x$  waren von mikroskopischen Dimensionen. Tabelle 13 gibt ein Beispiel von *Perrins* Versuchen mit Gummigutsuspensionen. Die Teilchenzahl  $n$  ist aufgenommen von der Höhe  $a$  ab, in der diese Zahl 100 ist. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist einigermaßen befriedigend, allerdings ist das Bereich der Messungen nicht weit.

Tabelle 13.

Sedimentationsgleichgewicht in einer Gummigutsuspension.

$x$ in $\mu$	$n$ beobachtet	$n$ berechnet
$a$	100	...
$a - 25$	116	119
$a - 50$	146	142
$a - 75$	117	169
$a - 100$	200	201

*Westgren* hat ähnliche Messungen über ein weiteres Bereich an Goldsolen ausgeführt. (129) Bei einem Teilchenradius von  $21 \mu\mu$  fand er das Gesetz vom Punkt 0 bis  $1100 \mu$ , über eine Strecke also von mehr als einem Millimeter, bestätigt. Einige seiner Werte gibt Tabelle 14.

Tabelle 14.

Sedimentationsgleichgewicht in einem Goldsol.

Teilchenradius = 21 $\mu\mu$			Teilchenradius = 26 $\mu\mu$		
x in $\mu$	n beobachtet	n berechnet	x in $\mu$	n beobachtet	n berechnet
0	889	886	0	1431	1176
100	692	712	50	1053	909
200	572	572	100	779	702
300	426	460	150	532	555
400	357	369	200	408	419
500	253	297	250	324	324
600	217	239	300	254	250
700	185	192	350	189	193
800	152	154	400	148	149
900	125	124	450	112	115
1000	108	100	500	93	89
1100	78	80			

*Perrin* benutzte seine Messungen, um den Wert  $N$ , die Avogadro'sche Zahl, zu berechnen. (130) Er gibt als Endwert  $N = 6,8 \cdot 10^{23}$ . Seine ersten Messungen hatten einen höheren Wert, etwa 7,1, gegeben, aber die späteren gaben niedrigere. Wahrscheinlich ist auch dieser Wert noch zu hoch, denn *Millikans* zuverlässigster Wert ist dicht an 6.

Auch *Westgren* hat bei seinen Untersuchungen über das Sedimentationsgleichgewicht in Gold- und Selenolen die Avogadro'sche Zahl bestimmt und hat in der Tat niedrigere Werte als *Perrin* erhalten. Er erreichte das Gleichgewicht von beiden Seiten, einerseits, indem er das Sol sich absetzen ließ, und andererseits, indem er die Teilchen von einer konzentrierten Sol-schicht auf dem Boden des Gefäßes aufwärts diffundieren ließ. Einige seiner an Goldsolen gewonnenen Werte für  $N$  sind in Tabelle 15 aufgeführt. Sie geben einen Begriff von den individuellen Schwankungen der Bestimmungen. (131)

Tabelle 15.

*Westgrens* Bestimmungen der Avogadroschen Zahl.

5,97	$\times 10^{23}$	
6,05	„	
5,97	„	
6,06	„	
6,09	„	
5,98	„	
6,04	„	
6,13	„	
6,08	„	
5,95	„	•
6,20	„	
6,04	„	•
6,11	„	
5,98	„	
6,08	„	
6,02	„	
6,06	„	
<hr/>		
6,05	$\times 10^{23}$	

Der Mittelwert aller dieser Bestimmungen ist 6,05. Er liegt *Millikans* Wert, 6,06, sehr nahe.

Für Demonstrationszwecke hat *Westgren* folgende zweckmäßige Anordnung ersonnen. Ein Deckglas wird mit Hilfe dreier

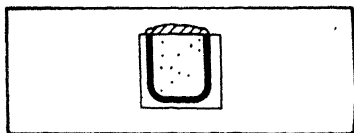


Fig. 36.  
Zelle für  
Sedimentations-Gleichgewicht.

Piceinfäden auf ein Objektglas gekittet, so daß eine schmale Zelle von einigen hundertstel mm Weite entsteht. Sie wird mit Goldsol von etwa  $80 \mu\mu$  Teilchenradius gefüllt und mit reinem Vaseline verschlossen (Fig. 36).

Das ganze wird in senkrechter Stellung, das Vaseline nach oben, auf dem Mikroskoptisch befestigt. Nach einigen Tagen kann man die Sedimentation beobachten. Ein Dunkelfeldkondensator und eine Bogenlampe sind zu benutzen.

In einigen neueren Untersuchungen ist die Gültigkeit der

Sedimentationsformel angezweifelt worden. Wendet man sie auf gewöhnliche kolloide Lösungen an, so verlangt sie, daß im Gleichgewicht die Konzentration sehr stark mit der Höhe abnimmt und schon wenige mm über dem Boden des Gefäßes auf ein Zehntel gesunken ist. Nun finden wir aber in der Regel nicht, daß die Teilchen unserer Sole sich in dieser Weise absetzen. Der Verfasser hat 1916 in einem Artikel in *Stählers Handbuch* auf diese Tatsache hingewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß der Widerspruch wahrscheinlich durch Konvektionsströmungen erklärt werden kann. Kleine Teilchen haben eine sehr geringe Fallgeschwindigkeit und schon die kleinsten Temperaturunterschiede im Sol zerstören wahrscheinlich das Gleichgewicht vollständig.

*Porter*, in England, und *Burton*, in Kanada, haben Versuche beschrieben, aus denen man schließen müßte, daß die Formel über einen weiteren Meßbereich nicht mehr gültig ist. *Porter* hatte ein Gefäß von 5 mm Höhe und arbeitete mit Gummigutsuspensionen. (132) Schon 1 mm unter der Oberfläche fand er Abweichungen von der Gleichgewichtsformel: in 2 bis 3 mm Tiefe wurden sie sehr groß, und weiter unten wurde die Konzentration konstant. Er schließt auf Kräfte zwischen den Teilchen, die das Zustandekommen eines einfachen Sedimentationsgleichgewichts verhindern.

*Burton* hatte eine 94 cm lange, mit seitlichen Ansätzen versehene Glasröhre. (133) Er füllte sie mit einem Kupfersol, das mittels des elektrischen Bogens hergestellt war. Wahrscheinlich sind die Kupferteilchen darin von einer Oxydschicht überzogen. Die Ansatzrohre wurden zugeschmolzen und der Apparat 50 Tage lang in einem Raum von ziemlich gleichmäßiger Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurden die Ansatzrohre abgebrochen und die einzelnen Schichten abgezogen und analysiert. Er fand keine Unterschiede der Konzentration.

Was *Porters* Versuche betrifft, so ist recht wahrscheinlich, daß die Sole das Gleichgewicht nicht erreicht hatten. Er gibt nicht an, wie lange er bis zum Beginn der Versuche gewartet hatte, und möglicherweise war auch die Temperatur nicht konstant genug, um die Einstellung des Gleichgewichts zu ermöglichen. Nach *Westgrens* Erfahrungen im Laboratorium des Verfassers dauert es recht lange, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.

*Burtons* Kupfersol bestand wahrscheinlich aus teilweise oxydierten Partikeln von loser, schwammiger Struktur, die sich sehr langsam absetzen, und auch hier wurde die Temperatur nicht konstant genug gehalten.

Die Frage, ob *Einsteins* Gesetz des Sedimentationsgleichgewichtes über einen größeren Höhenbereich gilt oder nicht, ist natürlich sehr wichtig, und hoffentlich bringen weitere Versuche eine endgültige Klärung. *Burtons* und *Porters* Versuche scheinen dem Verfasser noch nicht ganz entscheidend. Bei sehr hohen Konzentrationen scheint allerdings die Formel zu versagen. Es treten dann wahrscheinlich abstoßende Kräfte zwischen den Teilchen auf. *Perrin* und seine Mitarbeiter haben in sehr konzentrierten Gummigutemulsionen solche Abweichungen gefunden. (134)

Was wir bisher an Erscheinungen behandelt haben, die sich von den kinetischen Eigenschaften der Teilchen ableiten, der osmotische Druck, die Diffusion und das Sedimentationsgleichgewicht, beziehen sich alle auf eine sehr große Anzahl Teilchen zugleich, und was wir messen, sind statistische Mittelwerte. Darin gleichen die Erscheinungen denen, die wir an gewöhnlichen kristalloiden Lösungen studieren. Es gibt aber eine zweite Gruppe von Erscheinungen, die die kolloiden Teilchen als molekulare kinetische Einheiten aufweisen und die wir an einem einzigen oder an einigen wenigen Teilchen beobachten können. Dieses Studium ist von ganz besonderem Reiz, weil es uns einen Mikrokosmos mit ganz anders gearteten Gesetzen zeigt, als wie sie uns von dem Makrokosmos unserer gewöhnlichen Erfahrung geläufig sind. Es sind das die Brownsche Bewegung — die fortschreitenden und kreisenden Bewegungen des einzelnen Teilchens, und die Schwankungen in der Teilchenzahl innerhalb eines kleinen Raumteils.

Fortschreitende und kreisende Brownsche Bewegung. Die erstgenannte Erscheinung, die Bewegung des einzelnen Teilchens, ist vor vielen Jahren, 1826, von dem englischen Botaniker *Brown* entdeckt worden. (9) Er betrachtete im Mikroskop eine Anzahl Pollenkörner von *Clarkia Pulchella*, in Wasser aufgeschwemmt, und beobachtete, daß viele dieser kleinen Teilchen in unaufhörlicher Bewegung waren. Diese Bewegung bestand, wie er feststellte, nicht nur in einer



Ortsveränderung in der Flüssigkeit — die translatorische Brownsche Bewegung, sondern auch in Drehungen, besonders um die längere Achse — die drehende Brownsche Bewegung. Die Beobachtungen wurden auf andere Pflanzenteile, lebende und tote, ausgedehnt, auf Fossilien, Kohle, Harze, und schließlich auf anorganische Stoffe, Mineralien, Erden und Metalle, immer mit gleichem Erfolg. Nur dann ließ sich keine Bewegung beobachten, wenn das Material entweder in Wasser löslich war oder nicht fein genug verteilt werden konnte.

Über die Ursache dieser überraschenden Erscheinung sprach *Brown* gar keine Vermutung aus. Er begnügte sich damit, in einer Reihe interessanter, negativer Feststellungen gewisse, naheliegende Erklärungsgründe auszuschließen. Schon in seiner ersten Abhandlung äußert er die Ansicht, daß die Bewegungen „weder von Strömungen in der Flüssigkeit, noch von ihrer allmählichen Verdunstung herrühren, sondern dem Teilchen selbst angehören“. In seiner zweiten Abhandlung (135) beschreibt er einen sehr sinnreichen Versuch, der ihm gestattet, eine ganze Reihe von Erklärungen als ungenügend abzuweisen, wie: Anziehung und Abstoßung zwischen den Teilchen, Kapillarkräfte, Wirkung der Verdunstung, der Entbindung von Gasblasen und ähnlichem. Ein wenig Wasser, das kleine Teilchen enthielt, wurde mit Mandelöl geschüttelt und ein Tropfen der Emulsion unter das Mikroskop gebracht. Obwohl die Wassertröpfchen nun vollständig in Öl untergetaucht waren und so vor Verdampfung geschützt, war doch die Bewegung der Teilchen in ihrem Inneren so lebhaft wie immer. Es gab Tropfen, die nur ein Teilchen enthielten, aber diese Vereinzelung beeinträchtigte die Bewegung nicht. Dieser Versuch ist ein sehr überzeugender Beweis, der auch heute nichts von seiner Kraft verloren hat, daß die Brownsche Bewegung nicht von äußeren Kräften abhängt.

*Browns* Versuche machten erklärlicherweise viel von sich reden und wurden bald von anderen Forschern wiederholt. Sie konnten *Browns* Beobachtungen bestätigen, aber wenig hinzufügen.

*Wiener* führte 1863 eine Reihe sorgfältiger Versuche aus und kam zu demselben Schluß wie *Brown*, daß äußere Kräfte nicht die Ursache der Bewegung sein können. (136) Er äußerte

die Ansicht, daß jede andere Ursache als eine innere, der Flüssigkeit eigentümliche Bewegung auszuschließen ist.

Einige Jahre später, im Jahre 1874, machten zwei französische Forscher, *Carbonelle* und *Thirion*, einige Versuche mit aufgeschwemmten Teilchen und zeigten, daß die Bewegungen vom kinetischen Standpunkt aus in der Tat erklärt werden können. Sie führten aus, daß derart kleine Teilchen verhältnismäßig so selten von Wassermolekeln gestoßen werden, daß wirklich Abweichungen vom Mittelwert zu erwarten sind. Die Stöße aus verschiedenen Richtungen gleichen sich nicht ständig aus, sondern es bleibt eine resultierende Kraft und ein Teil der Stoßenergie wird auf das Teilchen übertragen. (137)

Alle diese Forscher beobachteten verhältnismäßig große Teilchen, verglichen mit denen, die *Siedentopf* und *Zsigmondy* im Ultramikroskop beobachten konnten und deren äußerst lebhafteste Bewegung sie beschrieben. Das gab dem Studium der Brownschen Bewegungen einen neuen Anstoß.

Einige Jahre nach der Erfindung des Ultramikroskops wurde die Theorie der Brownschen Bewegungen vom kinetischen Standpunkt aus entwickelt. Der Gelehrte, der als erster die Aufgabe löste, die Bewegungen eines kleinen Teilchens unter dem Einfluß der Wärmebewegungen der umgebenden Molekules mathematisch zu beschreiben, war *Albert Einstein* (1905) (11) — später so berühmt durch seine Relativitätstheorie. Fast gleichzeitig (1906) (127) gab *Smoluchowski* eine analoge Theorie, und dieser Forscher hat im weiteren Verlauf den größten Anteil an der Entwicklung der Statistik der Kolloide genommen. Weitere Ableitungen der Bewegungsgleichung haben *Langevin* (1908) (138) und *De Haas-Lorentz* (139) gegeben.

Die neuen Gedanken, die an Stelle der unbestimmten Vorstellungen älterer Forscher traten, waren folgende: 1) Die kinetische Energie eines in einer Flüssigkeit oder in einem Gas schwebenden Teilchens ist die gleiche, wie die kinetische Energie

einer Molekel,  $\frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N}$ . 2) Der Experimentator braucht nicht

die wirkliche Bahn und die wirkliche Geschwindigkeit des Teilchens zu bestimmen, sondern es genügt, wenn er die mittlere Verschiebung des Teilchens in einer bestimmten Zeit, oder die zu einer bestimmten Verschiebung notwendige Zeit mißt.

Sicherlich ist die Brownsche Bewegung in ihrem inneren Mechanismus höchst kompliziert, und *Smoluchowski* hat geäußert, daß wir mit unseren gegenwärtigen mathematischen Hilfsmitteln nicht imstande sind, sie in allen Einzelheiten zu analysieren. (140) Das Resultat der Bewegung aber, wie es sich aus der Theorie ableiten läßt, d. h. die schließliche Verschiebung des Teilchens nach einer gewissen Zeit, scheint in bestimmten Grenzen von den Annahmen über ihren Mechanismus unabhängig zu sein. Aus gewissen allgemeinen Voraussetzungen folgt auf ganz verschiedenen Wegen immer dieselbe Schlußformel.

*Smoluchowski* nimmt zunächst ein Teilchen an, daß sich nur auf einer geraden Linie in Sprüngen von immer derselben Länge  $l$ , aber regellos bald in positivem, bald im negativen Sinne bewegen kann. Die Wahrscheinlichkeiten des negativen und positiven Sprunges sind gleich, beide  $= \frac{1}{2}$ . Eine komplizierte Rechnung führt schließlich zu der einfachen Formel:

$$\overline{(x - x)^2} = 2 K t$$

worin  $\overline{(x - x)^2}$  den mittleren (wahrscheinlichen) Wert des Quadrates der Verschiebung nach Verlauf der Zeit  $t$  bedeutet.  $K$  ist eine Konstante.

Nun bewegen sich bei der Brownschen Bewegung die Teilchen natürlich weder in Sprüngen stets gleichbleibender Länge, noch in geraden Linien. *Smoluchowski* hat aber gezeigt, daß derselbe Ausdruck, nur mit einer anderen Konstante  $K$ , gültig bleibt, wenn die Bewegungen nach allen Richtungen des Raumes vor sich gehen. Er hat weiter gezeigt, daß man die stets gleich großen Sprünge durch Sprünge ersetzen kann, deren Längen nach einer Wahrscheinlichkeitskurve verteilt sind, und immer noch dieselbe Formel erhält, unter erneuter Änderung der Konstanten. Es ist schwer, sich eine Bewegung der Teilchen zu denken, die außerhalb dieser Annahmen liegen könnte.

Was ist nun die physikalische Bedeutung der Konstanten  $K$ ? Die Rechnung zeigt, daß  $K$  identisch mit der Diffusionskonstante ist, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Wahrscheinlichkeitsrechnung zunächst für das einzelne Teilchen durchgeführt ist, und die Übereinstimmung mit der thermodynamischen Diffusionsformel erst durch Summierung über eine große Zahl von Teilchen erreicht wird.

Wenn wir unsere oben gegebene Formel für die Diffusionskonstante kugelförmiger Teilchen

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

einsetzen, so können wir für das mittlere Quadrat der Verschiebung auch schreiben:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2 \hat{D}t = \frac{RT}{N} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}.$$

*Langevin* hat eine einfachere, aber physikalisch nicht so durchsichtige Ableitung der *Smoluchowskischen* Formel gegeben. Diese Ableitung erlaubt, die Koordinate  $x$  durch eine allgemeine Koordinate  $\alpha$  zu ersetzen, mit der Einschränkung, daß  $\alpha$  nicht in dem Ausdruck der kinetischen Energie, und  $\frac{d\alpha}{dt}$  nur in Termen mit konstantem Koeffizienten darin enthalten sein darf. Man erhält eine Gleichung

$$\overline{(\alpha - \alpha_0)^2} = 2 \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f} \cdot t.$$

Wenn  $\alpha$  der Drehungswinkel ist und  $f$  die Reibungskonstante der Rotation, für ein kugelförmiges Teilchen

$$f = 8\pi\eta r^3$$

so haben wir für das mittlere Quadrat der Brownschen Drehbewegung

$$\overline{(\alpha - \alpha_0)^2} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi\eta r^3}.$$

Ich will jetzt versuchen, einen Teil der experimentellen Arbeiten wiederzugeben, die der Bewegung des einzelnen Teilchens gewidmet gewesen sind.

Etwa zu derselben Zeit, als *Einstein* und *Smoluchowski* ihre Theorien veröffentlichten, stellte der Verfasser einige Messungen der Brownschen Bewegung im Ultramikroskop an. Die Meßmethode war noch ziemlich roh, verglichen mit den verfeinerten Verfahren späterer Untersuchungen, aber sie lehrte den allgemeinen Charakter der Erscheinung kennen. (141)

Der Verfasser untersuchte die Teilchenbewegungen verschiedener Sole im Spaltultramikroskop, indem er das Sol langsam durch das Gesichtsfeld strömen ließ. Die bewegten Teilchen erscheinen dann als leuchtende Wellenlinien. Die mittlere „Amplitude“ und die mittlere „Wellenlänge“ dieser Kurven konnten mittels eines Okularmikrometers annähernd abgelesen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit war bekannt und daraus ließ sich eine Größe  $a$ , die der wahren Verschiebung ( $x - x_0$ ) des Teilchens proportional ist, und das zugehörige Zeitintervall berechnen. Eine Versuchsreihe mit Platinteilchen von etwa  $25 \mu\mu$  Halbmesser bei  $19^\circ \text{ C}$  und in verschiedenen Dispersionsmitteln gab die folgenden Resultate (Tabelle 16).

Tabelle 16.  
Brownsche Bewegung von Platinteilchen.

Dispersionsmittel	$\eta \cdot 10^3$	$a$ in $\mu$	$t$ in sec	$a/t \cdot 10^{-2}$	$a \eta \cdot 10^2$
Aceton . . . . .	3,2	6,2	0,016	3,9	2,0
Athylacetat . . . . .	4,6	3,9	0,014	2,8	1,8
Amylacetat . . . . .	5,9	2,9	0,013	2,2	1,7
Wasser . . . . .	10,2	2,1	0,0065	3,2	2,1
n. Propylalkohol . . . .	22,6	1,3	0,0045	2,9	2,9

Aus diesen Zahlen zog der Verfasser den Schluß, daß

$$a/t = \text{konstant}$$

$$a \cdot \eta = \text{konstant.}$$

In den Versuchsreihen, die zu der Beziehung  $a/t = \text{konstant}$  führte, war  $\eta$  nicht konstant, sondern mit  $a$  durch die Beziehung  $a \cdot \eta = \text{konstant}$  verbunden, und umgekehrt. Wir dürfen daher die beiden Gleichungen nicht unabhängig voneinander benutzen. Wir drücken das dadurch aus, daß wir sie zusammenziehen zu

$$a^2 = \text{konst. } t/\eta$$

Das ist die *Einsteinsche* Formel für die Verschiebung des Teilchens bei konstanter Temperatur. Diese ersten Messungen des Verfassers führten also zu einer empirischen Formel, die mit der theoretischen identisch ist, und waren daher die erste quantitative Bestätigung der kinetischen Theorie der Brownschen Bewegung.

Bei Ausführung dieser Versuche kannte der Verfasser die eben veröffentlichten theoretischen Arbeiten von *Einstein* und *Smoluchowski* noch nicht. Einige Zeit darauf erschienen Arbeiten anderer Forscher, die im Hinblick auf *Einsteins* und *Smoluchowskis* Arbeiten deren Theorie quantitativ prüften. Im Anschluß an die Theorie wurde die Lage eines oder mehrerer Teilchen in gleichen Zeitabständen aufgezeichnet.

Eine derartige Untersuchung wurde 1907 von *Seddig* veröffentlicht. (142) Er photographierte die Teilchen eines Zinnober-sols in Zeitabständen von 0,1 Sekunden. Zur Beleuchtung diente ein Dunkelfeldkondensator. Nach der kinetischen Theorie gilt für die mittlere Verschiebung  $\Delta$  gleich großer Teilchen bei verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ :

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \sqrt{\frac{T_1 \eta_2}{T_2 \eta_1}}$$

*Seddig* verglich die berechneten Werte von  $\Delta_1/\Delta_2$  mit denen, die durch Ausmessung der Photogramme erhalten wurden, und fand die letzteren durchweg größer, durchschnittlich um 6%. *Seddig* führt die Differenz auf Fehler in der Temperaturmessung zurück, die allerdings in so dünnen Schichten, wie er sie anwandte, schwer genau auszuführen ist.

*Henri* untersuchte 1908 kinematographisch die Teilchenbewegungen in Kautschuksolen. (143) Das Präparat war wage-recht angebracht und wurde mit einer Zeißschen Apochromatlinse von 2 mm Brennweite und einem Projektionsokular No. 4 in 24 cm Abstand photographiert. Die Vergrößerung war etwa 600. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Es wurden 20 Aufnahmen in der Sekunde gemacht, jede in der Dauer von  $\frac{1}{320}$  Sekunden.

*Henri* fand z. B.  $\Delta = 0,62 \mu$  in  $\frac{1}{20}$  Sek. und  $\Delta = 1,11 \mu$  in  $\frac{1}{2}$  Sek., während das theoretische Gesetz,  $\Delta = \text{konst.} \cdot \sqrt{t}$  in  $\frac{1}{2}$  Sek.  $1,24 \mu$  verlangen würde — eine erträgliche Übereinstimmung. Die absoluten Werte von  $\Delta$  berechnen sich aus *Einsteins* Formeln viel niedriger als die beobachteten. Geringe Zusätze von Säure oder Alkali hatten großen Einfluß auf die Bewegungen. Da ein solcher Einfluß sonst nicht beobachtet worden ist, wäre eine Wiederholung und Nachprüfung der *Henrischen* Versuche wünschenswert.

*Perrin* und seine Schüler *Chaudesaigues*, *Dabrowski* und *Bjerrum* haben eine Reihe sehr bemerkenswerter Untersuchungen ausgeführt, die sowohl die fortschreitende wie die drehende Brownsche Bewegung betreffen (1908—1911). (144) Sie arbeiteten mit Gummigut- und Mastixteilchen. Ihre Beobachtungsmethode war sehr einfach, sie beobachteten die Teilchen direkt im Mikroskop und zeichneten die Stellung eines Teilchens nach gleichen Zeitintervallen mit Hilfe einer Camera lucida auf. *Chaudesaigues* (1908) hatte zwei sehr gleichkörnige Gummigut-Emulsionen, die von *Perrin* dargestellt waren. Das eine Sol enthielt Teilchen von  $0,450 \mu$  Radius, das andere von  $0,213 \mu$ . In zwei Beobachtungsreihen war Wasser das Dispersionsmittel, in den zwei anderen Zuckerlösung von hoher Viskosität.

*Chaudesaigues'* Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Danach soll die durchschnittliche Verschiebung der Quadratwurzel aus der Zeit proportional sein,  $\Delta = \text{konst.} \sqrt{t}$ . *Chaudesaigues* fand

für die Zeit	30	60	90	120 Sekunden
die Verschiebung	6,7	9,3	11,8	13,95 $\mu$
während die Zahlen	6,7	9,46	11,6	13,4 „

den Quadratwurzeln aus der Zeit genau proportional wären.

Nach der Theorie sollte sein:

$$\Delta = \text{konst.} \frac{1}{\sqrt{r}}.$$

*Chaudesaigues* fand in einem Falle, wo sich die Radien wie 1:2,1 verhielten, das reziproke Verhältnis der mittleren Verschiebungsquadrate gleich 2,0.

Nach der Theorie ist das Verhältnis zwischen Viskosität und Verschiebung

$$\Delta = \text{konst.} \frac{1}{\sqrt{\eta}}.$$

*Chaudesaigues* fand, bei einem Verhältnis der Wurzeln aus den Viskositäten gleich 2,0, das Verhältnis der Verschiebungen gleich 1,8.

Er berechnete ferner die Avogadrosche Zahl nach der *Einstein*schen Formel und fand  $62 \cdot 10^{22}$ .

*Perrin* selbst sowie *Dabrowski* und *Bjerrum* haben viele analoge Versuchsreihen durchgeführt, um  $N$  so genau wie möglich festzulegen. In Tabelle 17 habe ich die zugänglichen Zahlen zu-

sammengestellt; leider sind diese interessanten Messungen nur unvollständig veröffentlicht. Zuweilen fehlen Angaben über die Temperatur, zuweilen über die Viskosität usw.

Tabelle 17.  
Perrins Bestimmungen der Avogadroschen Zahl N.

Art der Teilchen	Zahl der beobachteten Teilchen	$r$ in $\mu$	T	$\eta$	Zeit in Sekunden	Beobachtete Verschiebungen	$\Delta$ in $\mu$	N. 10-22
Gummitgut	50	0,212	290	0,011	30	50	7,09	66
"	"	"	"	"	60	"	10,65	59
"	"	"	"	"	90	"	11,31	78
"	"	"	"	"	120	"	12,00	89
"	"	"	287	0,012	30	"	6,71	68
"	"	"	"	"	60	"	9,30	70,5
"	"	"	"	"	90	"	11,83	71
"	"	"	"	"	120	"	13,96	62
"	"	"	}	5 mal größer als Wasser (Zuckerlösung)	30	"		56
"	"	0,367				1500		68,8
"	"	0,385		100 mal größer als Wasser (Glyzerinlösung)				64
"	40	0,45			60	40		94
"	25	"			120	25		94
"	30	0,50						66
Mastix		0,52			30	200		57
"		"			60	100		64
"		"			120	50		67
"		"			240	25		70
"		"			30	200		69
"		"			60	100		65
"		"			120	50		64
"		"			240	25		88
"	200	"			120	220		77
"	2	5,75	298	1,28 mal größer als Wasser (Harnstofflösung)	60	100	2,35	78

Perrin und Chaudesaigues berechneten auch die Verteilung der Verschiebungen und fanden gute Übereinstimmung mit der Theorie, wie die folgende Tabelle zeigt:



Tabelle 18.  
Wahrscheinlichkeitsverteilung der Verschiebungen bei der  
Brownschen Bewegung.

Verschiebungen zwischen	Zahl der Verschiebungen	
	beobachtet	berechnet
0 und 1,7	86	92
1,7 „ 3,4	82	83
3,4 „ 5,1	69	75
5,1 „ 6,8	62	58
6,8 „ 8,5	51	44
8,5 „ 10,2	26	31
10,2 „ 11,9	22	21
11,9 „ 13,6	13	11
13,6 „ 15,3	9	8
15,3 „ 17,0	6	6

Die Formel für die drehende Brownsche Bewegung prüfte *Perrin* wie folgt: Er bereitete Mastixkügelchen von  $6,5 \mu$  Radius und schwemmte sie in Harnstofflösung auf, deren Viskosität 1,28 mal größer war als die von Wasser. (145) Einige dieser Kügelchen hatten kleine Einschlüsse von Verunreinigungen oder Defekte, diese benutzte er als Marken und zeichnete mit Hilfe einer Camera lucida auf Koordinatenpapier ihre Stellung in gleichen Zeitintervallen auf. So berechnete er die mittlere Rotation des Teilchens und fand die Wurzel ihres mittleren Quadrats gleich  $14^\circ$  in der Minute. Die Avogadro'sche Konstante fand er  $N = 65 \cdot 10^{22}$ . Also bestätigt sich die Theorie der Brownschen Bewegung auch für die drehende Bewegung.

Der Verfasser hat ein Verfahren ausgearbeitet, um die Verschiebung der Teilchen im Spaltultramikroskop in gleichen Zeitintervallen zu messen. (146) Die Anordnung ist in Fig. 37 im Gerippe dargestellt. M ist das Mikroskop, C die Zelle fürs Sol, W ein Wasserbad zur Konstanthaltung der Temperatur, AA' die Abbesche Camera lucida, F eine kleine Kamera, in der ein photographischer Film von einem Motor mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird. P ist ein Apparat, bestehend aus einer kleinen Glühlampe und einer Blende, die ein ringförmiges Lichtbündel in das Gesichtsfeld zu werfen gestattet. Eine zweite Lampe wirft

durch ein periodisch verdecktes feines Loch einen Lichtstrahl auf den Film. Der Apparat P ruht auf der Kamera und kann in horizontaler Ebene frei bewegt werden. Die Versuche werden wie folgt ausgeführt: Der Beobachter erblickt im Mikroskop nicht nur die beleuchteten kolloiden Teilchen, sondern auch einen leuchtenden Ring. Er bewegt den Apparat P, „die Feder“, derart, daß ein Teilchen in dem Ring eingeschlossen ist und hält es darin gefangen. Gleichzeitig gelangen Lichtblitze in konstanten Zeitabständen auf den Film, und so wird die Bewegung des Teilchens

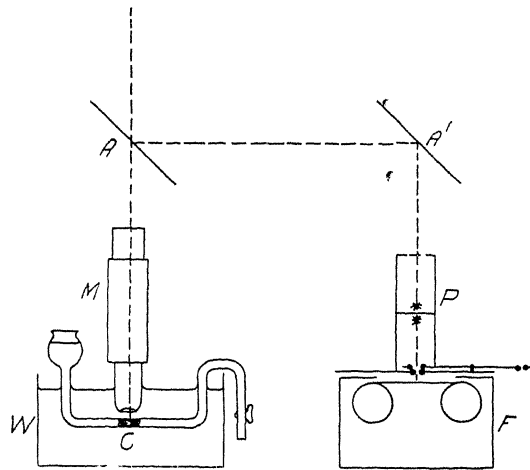


Fig. 37.

Untersuchung der *Brownschen* Bewegung mittels des Spalt-Ultramikroskops.

auf den Film registriert. Die Methode ist zwar nur ein Ersatz für die direkte Photographierung der Teilchenbewegung, aber sie leistet gute Dienste, wenn die Teilchen zu klein sind, um photographiert zu werden.

Die Ausmessung der Diagramme ergibt die Projektion der Teilchenverschiebungen auf eine senkrecht zur Filmbewegung stehende Achse.

Bei den Versuchen, die der Verfasser und der Verfasser mit *Inouye* nach dieser Methode ausführten, wurden Goldteilchen beobachtet. Folgendes sind die Resultate: (147, 148)

Wir fanden *Einsteins* Gesetz  $\Delta = \text{konst.} \sqrt{t}$  bestätigt, wie Tabelle 19 zeigt:

Tabelle 19.  
Das Zeitgesetz der Brownschen Bewegung.

Zeit in Einheiten von 1,48 Sek.	$r = 27 \mu\mu$ $\Delta$ in $\mu$		$r = 52 \mu\mu$ $\Delta$ in $\mu$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
1	3,1	3,2	1,4	1,7
2	4,5	4,4	2,3	2,4
3	5,3	5,4	2,9	2,9
4	6,4	6,2	3,6	3,4
5	7,0	6,9	4,0	3,8
6	7,8	7,6	4,5	4,2

Was die absolute Größe von  $\Delta$  betrifft, so fanden wir bei kleinen Goldteilchen gute Übereinstimmung mit *Einsteins* Formel. Tabelle 20 enthält einige Werte für Teilchen von  $22 \mu\mu$ .  $N$  ist gleich  $6 \times 10^{23}$  angenommen.

Tabelle 20.  
Absolute Größe der Verschiebungen bei Brownscher Bewegung.

Zeit in Sekunden	Verschiebung in $\mu$	
	beobachtet	berechnet
1	4,3	4,1
2	5,8	5,8
3	6,6	7,6
4	8,3	8,2

Bei Goldhydrosolen mit großen Teilchen waren die beobachteten Verschiebungen immer kleiner als die berechneten. Der Verfasser und *Inouye* beschäftigten sich näher mit diesen Abweichungen. Dabei zeigte sich, daß die kleinen, durch direkte Reduktion erzeugten Goldteilchen sich normal verhielten, dagegen die kleinen, durch Zusatz amikroskopischer Goldkerne zu einer Goldreduktionslösung erzeugten, und ebenso alle Arten größerer Teilchen abnorm. Wahrscheinlich liegt das an Abweichungen von der Kugelgestalt. Die teilweise ausgeflockten Sole enthalten Aggregate und infolgedessen kann der Wider-

standsfaktor in der *Einsteinschen* Formel nicht durch  $6\pi\eta r$  dargestellt werden. In den nach der Keimmethode dargestellten Solen mögen die Teilchen vielleicht nadel- oder blattförmig sein, wodurch der Widerstand wächst. Der Verfasser stellte vor einigen Jahren diese Vermutung auf, und sie hat durch neue Untersuchungen von *Björnstahl* eine sehr schöne Bestätigung gefunden. Es zeigte sich, daß sedimentierende Goldsole doppelt brechen, und daß die niedrig dispersen Goldsole in magnetischen und elektrischen Feldern doppelbrechend werden. Das kann nur aus einer nicht kugelförmigen Gestalt der Teilchen erklärt werden.

Aus den Beobachtungen des Verfassers und *Inouyes* an kleinen, direkt reduzierten Teilchen folgt  $N = 62 \times 10^{22}$ .

Zu etwa derselben Zeit, als diese Untersuchungen ausgeführt wurden, wurde der Dunkelfeldkondensor bedeutend verbessert und wurde seine Anwendung zum Studium von Kolloiden entwickelt, besonders durch die Tätigkeit von *Siedentopf*. Dieser Forscher veröffentlichte ein Photogramm der Brownschen Bewegung in einem *Carey Leaschen* Silbersol — der erste Beweis der Möglichkeit, die Bewegung ultramikroskopischer Teilchen zu photographieren. (149) *Siedentopfs* Kardioid-Ultramikroskop erwies sich damit als neue, mächtige Waffe für das Studium der

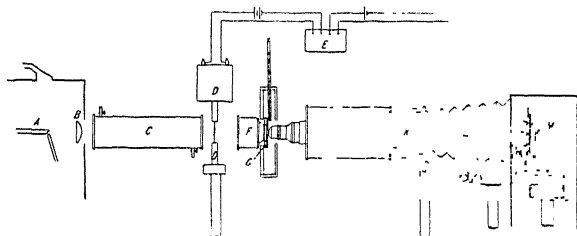


Fig. 38.  
Photographierung der *Brownschen* Bewegung mittels  
des Kardioid-Ultramikroskops.

*Brownschen* Bewegungen. Aber es hat einen ernsten Nachteil: das Sol muß zwischen zwei Quarzplatten in ganz dünner Schicht eingeschlossen werden, und es ist zu fürchten, daß die Bewegungen der Teilchen durch die Wandungen behindert werden. Immerhin hielt es der Verfasser der Mühe wert, mit dieser photo-

graphischen Methode einen Versuch zu machen. Im Jahre 1911 arbeitete er die wichtigsten Teile des Apparats aus. (150) Die Anordnung wurde dann von *Nordlund* verbessert und zu sehr sorgfältigen Untersuchungen von in Wasser suspendierten Quecksilbertröpfchen verwendet. (151) Fig. 38 gibt eine Skizze des Apparats.

Das Licht einer 25 amp Bogenlampe A wird durch die Linse B gesammelt und streicht wagerecht und leicht konvergierend durch die 36 cm lange, mit Wasser gefüllte Röhre C, um die ultraroten Strahlen zu absorbieren. Dann tritt das Licht durch eine Öffnung, die durch den elektrisch betätigten Apparat D verschlossen gehalten und in regelmäßigen Intervallen auf die Zeit von  $\frac{1}{60}$  Sekunde frei gegeben wird. Der Lichtstrahl gelangt in den Kardiodkondensator F und von dort in die Quarzzelle G, die das Sol enthält. G ist gegen Wärmeschwankungen geschützt, die Temperatur wird mit einem guten Thermometer gemessen. Auf dem Mikroskop K hatten wir das 3 mm apochromatische Objektiv, das besonders für den Kardiodkondensator konstruiert ist, und das Projektionsokular No. 2 Leitz. Die Vergrößerung war etwa 500. Die photographische Registrierung geschah auf einer Platte P, die sich langsam mit konstanter Geschwindigkeit wagerecht und rechtwinklig zur optischen Achse des Systems bewegte. Die Bezugslinien für die Ausmessung stammten von 3 feinen Silbernadeln R, die so angebracht waren, daß sie schwach auf die lichtempfindliche Schicht drückten, wenn die Platte sich bewegte. Bei der Entwicklung erschienen die Spuren der Nadeln als

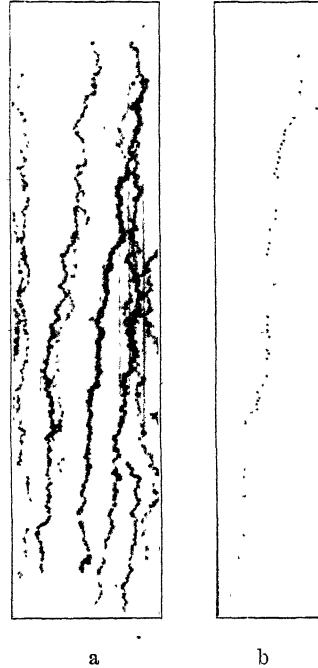


Fig. 39.

Photographische Aufzeichnung der Brownschen Bewegung

a mit ununterbrochener Beleuchtung,

b mit intermittierender Beleuchtung.

feine dunkle Linien. Fig. 39a gibt die Bewegungen einiger Quecksilberteilchen in ununterbrochener Beleuchtung wieder, Fig. 39b diejenigen eines einzelnen Teilchens in intermittierendem Licht. Aufnahmen letzterer Art dienten zu den Messungen.

Die Teilchen waren so groß, daß sie langsam zu Boden sanken, wie die Figuren zeigen. Der Widerstandsfaktor in der *Einsteinschen* Formel konnte daher durch Messungen auf den Platten für jedes Teilchen bestimmt werden.

Wie schon erwähnt, liegt in der Methode eine Fehlerquelle, für die sehr schwer eine Korrektur angebracht werden kann, nämlich der Einfluß der Wandungen. *Nordlund* benutzte die Korrektionsformel von *H. A. Lorents*, nach welcher der Widerstand eines kugelförmigen, parallel zu einer Wand sich bewegendes Körpers im Verhältnis  $1:(1 + \frac{9r}{16a})$  wächst, wo  $r$  der Radius der Kugel und  $a$  die Entfernung ihres Mittelpunkts von der Wand ist. (152) Er setzte alle Lagen zwischen den Wandungen der Zelle gleich wahrscheinlich, und leitete eine Formel ab, die er auf seine Versuche anwenden konnte. In Tabelle 21 sind die Resultate von *Nordlunds* Messungen zusammengestellt.

Tabelle 21.

*Nordlunds* Bestimmungen der Avogadroschen Konstante.

Zahl der auf- gezeichneten Punkte	$r$ in $\mu$	$A^2$ in $\mu^2$	$t$ in Sek.	$T$	Dicke der Zelle in $\mu$	$N \cdot 10^{-23}$
78	0,136	3,462	1,481	291,8	3,10	6,72
68	0,140	3,236	"	"	"	7,00
75	0,142	3,605	"	292,1	"	6,23
68	0,154	3,892	"	"	"	5,26
56	0,158	3,174	"	291,5	"	6,10
35	0,243	2,494	"	"	"	4,62
53	0,266	1,813	"	292,0	"	5,96
100	0,119	2,761	1,000	292,2	2,47	6,64
83	0,126	2,759	"	293,1	"	6,18
116	0,161	2,745	"	291,4	"	4,57
79	0,228	1,888	"	291,8	"	6,05
53	0,237	1,500	"	292,9	"	5,53

Der mittlere Wert von  $N$  ist  $5,91 \cdot 10^{23}$ .

Die Fluktuationen. Statt die Bewegungen eines einzelnen Teilchens zu messen, kann man auch die Schwankung der Teilchenzahl innerhalb eines kleinen, mit einem großen kommunizierenden Volumen einer kolloiden Lösung verfolgen. Solche Zahlungen haben uns ein weiteres Mittel gegeben, die Avogadro'sche Konstante zu berechnen, und haben zu manchen interessanten Folgerungen geführt.

Die Theorie ist von *Smoluchowski* ausgearbeitet worden. Sie ist von besonderem Interesse, weil sie die Allgemeingültigkeit des zweiten Hauptsatzes berührt. Nach *Boltzmanns* theoretischen Forschungen gilt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in seiner gewöhnlichen Form nur für eine große Anzahl Teilchen. In einem makroskopischen System kann die freie Energie an einer Stelle nicht wachsen, ohne daß sie an einer anderen abnimmt. Diffusion z. B. ist nicht umkehrbar. Beobachten wir aber einen kleinen, abgegrenzten Teil eines Sols, so sehen wir die Diffusion tatsächlich umgekehrt. Zuweilen ist die Teilchenzahl groß, d. h. die Konzentration hoch, zuweilen ist die Zahl klein, d. h. die Konzentration niedrig. Es ist offenbar, daß in mikroskopischen Systemen Fluktuationen der Entropie auftreten. (153)

Der erste Gegenstand der Untersuchung war die Größe der durchschnittlichen Abweichung vom durchschnittlichen Werte und die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Zahl. Die Theorie lehrt folgendes: (154) Wenn  $n$  die Teilchenzahl in dem betrachteten kleinen Volumen ist,  $\nu$  die durchschnittliche Teilchenzahl, so ist  $\frac{n-\nu}{\nu} = \delta$  die Abweichung vom Durchschnitt. Für die durchschnittliche Fluktuation  $\bar{\delta}$  ergibt sich:

$$\bar{\delta} = 2 \cdot \frac{e^{-\nu} \nu^k}{k!}$$

$$k \leq \nu$$

wenn  $\nu$  eine kleine Zahl ist, und

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}}$$

wenn  $\nu$  eine große Zahl ist, und

$$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\nu}$$

Diese Formeln gelten, wenn zwischen den Teilchen keine Kräfte wirken, d. h. wenn die Gasgesetze gelten. Wenn Abweichungen von den Gasgesetzen auftreten, so hat *Smoluchowski* gezeigt, daß die Formeln übergehen in

$$\bar{\delta} = 2 \cdot \frac{e^{-\nu} \nu^k}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

und

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2\beta}{\pi \nu \beta_0}}$$

wo  $\frac{\beta}{\beta_0}$  das Verhältnis der wirklichen und der nach den Gasgesetzen berechneten osmotischen Kompressibilität ist.

Der Verfasser hat diese Formeln geprüft (155) und gefunden, daß in Goldsolen die Gasgesetze gelten, wenigstens bis zu einer Konzentration von 10 Teilchen in 1000  $\mu^3$ . Tabelle 22 gibt eine solche Beobachtungsreihe.

Tabelle 22.

Fluktuationen in einem Goldsol.

n	Zahl der Beobachtungen	Häufigkeit von n		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.	
0	112	0,216	0,212	1,545	0,660	0,656	1,014
1	168	0,324	0,328	Volumen = 1064 $\mu^3$ r = 19 $\mu\mu$			
2	130	0,251	0,253				
3	69	0,133	0,130				
4	32	0,062	0,050	39 Beobachtungen in der Minute			
5	5	0,010	0,016				
6	1	0,002	0,004				
7	1	0,002	0,001				

Bei höheren Konzentrationen fand ich Abweichungen, aber nach späteren Untersuchungen von *Westgren* (156) scheinen sie auf Versuchsfehlern zu beruhen. *Westgren* fand bis zu Konzentrationen von 72 Teilchen auf 1000  $\mu^3$  keine Abweichungen. Tabelle 23 gibt einige seiner Beobachtungen wieder.



Tabelle 23.  
Fluktuationen in einem Goldsol.

n	Zahl der Beobachtungen	Häufigkeit von n		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beobacht.	berechn.		beobacht.	berechn.	
0	185	0,113	0,114	2,168	0,539	0,527	1,009
1	366	0,136	0,247	72,5 Teilchen in 1000 $\mu^3$			
2	453	0,290	0,269				
3	248	0,160	0,195				
4	178	0,115	0,106				
5	87	0,056	0,046				
6	21	0,013	0,017				
7	17	0,005	0,005				
8	2	0,001	0,001				

Einige Beobachtungen von *Constantin* (157) scheinen darauf hinzudeuten, daß bei viel höherer Konzentration die Kompressibilität tatsächlich von der eines vollkommenen Gases verschieden ist.

Ein anderes wichtiges Charakteristikum der Fluktuationen ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchenzahl in dem beobachteten kleinen Volumen ändert. Der Verfasser beobachtete, daß diese Geschwindigkeit stark von der Zähigkeit des Dispersionsmittels abhängt, (158) und *Smoluchowski* (159) hat die Theorie dazu gegeben und gezeigt, wie aus der Geschwindigkeit der Fluktuationen die Avogadrosche Konstante berechnet werden kann.

Am bequemsten ist es, das mittlere Quadrat der Unterschiede zweier aufeinander folgender Beobachtungen zu berechnen. Dieses Quadrat  $\overline{\Delta_n^2}$  ist gleich  $2\nu P$ , wie *Smoluchowski* gezeigt hat.  $P$  hängt von der Gestalt des Volumens ab, in dem die Teilchen gezählt werden. Auch die Gaskonstante, die Temperatur und die Teilchengröße gehen in diese Konstante  $P$  ein. Für den besonderen Fall eines Zylinders, dessen Grundflächen von den Wandungen der Zelle gebildet werden, während der Mantel offen ist, findet *Smoluchowski*, daß  $P$  eine Funktion nur einer Größe  $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$  ist, wo  $a$  der Zylinderradius,  $D$  die Diffusionskonstante und  $t$  die Zeit zwischen zwei Beobachtungen ist. Die Funktion selbst hat eine ziemlich verwickelte Form. (160) *West-*

Zeitintervall	$\overline{A_n^2}$	P	$\alpha$	N
1,15	0,767	0,205	7,42	58 · 10 <sup>22</sup>
2,31	1,105	0,295	3,52	55 „
3,46	1,267	0,338	2,65	62 „
4,62	1,398	0,374	2,14	66 „
5,77	1,448	0,386	1,99	78 „

Aus 75 000 Differenzquadraten erhielt *Westgren* 50 N-Werte, deren Mittel  $60,9 \cdot 10^{22}$  sehr nahe an *Millikans* Zahl  $60,06 \cdot 10^{22}$  liegt.

Es ist interessant, daß man die Avogadrosche Zahl und die Diffusionskonstante berechnen kann, ohne die Verschiebungen der einzelnen Teilchen zu messen. Man braucht nichts zu tun, als eine genügend lange Reihe von Zählungen der Teilchen bekannter Größe vorzunehmen, in einem Raumteil von bekannter Größe und Form, in einer Flüssigkeit von bekannter Viskosität, bei bekannter Temperatur.

Aus Beobachtungsreihen wie der oben angeführten lassen sich noch andere interessante Größen ableiten, mit denen sich *Smoluchowskis* Theorie beschäftigt. Eine ist die mittlere Zeitdauer, während welcher eine bestimmte Zahl  $n$  an Teilchen gezählt wird, ohne daß eine andere Anzahl dazwischen tritt. Eine andere ist die mittlere Zeit, nach der ein durch die Anzahl  $n$  charakterisierter Zustand wieder auftritt. *Smoluchowski* hat gezeigt, daß die mittlere Dauer von  $n$  ist

$$T_n = \frac{t}{1 - P(n, n)}$$

und die mittlere Wiederkehrzeit von  $n$

$$\Theta_n = T_n \cdot \frac{1 - P(n)}{P(n)} = \frac{t}{1 - P(n, n)} \cdot \frac{1 - P(n)}{P(n)}$$

wo  $t$  die Zeit zwischen den Beobachtungen ist und  $P(n, n)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf  $n$  bei der nächsten Beobachtung wieder  $n$  und keine andere Zahl folgt.

Aus einer meiner Reihen hat *Smoluchowski* folgende Werte der mittleren Dauer und der mittleren Wiederkehrzeit berechnet.

Tabelle 26.  
Fluktuationen in einem Goldsol.

$r = 1,55$

$t = 1/39$  min.

n	T <sub>n</sub> Sek.		Θ <sub>n</sub> Sek.	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0	2,57	2,26	9,35	8,52
1	2,31	2,38	4,81	4,86
2	2,11	2,12	6,32	6,23
3	1,92	1,89	12,1	12,4
4	1,89	1,72	28,6	32,1

Es ist interessant, zu sehen, nach welcher Zeit im Durchschnitt eine einmal beobachtete hohe Zahl wiederkehrt. In einer meiner Reihen war der mittlere Wert von  $n$ , d. h.  $\nu = 1.55$ , und die Zeit zwischen zwei Beobachtungen  $\frac{1}{30}$  Minute. Die Formel für die Wiederkehrzeit kann hier, wenn sowohl  $P(n, n)$  wie  $P(n)$  klein sind, geschrieben werden

$$T_n = \frac{t}{P(n)} = \frac{t \cdot e^\nu \cdot n!}{\nu^n}$$

Das ergibt für die Zahl 7 eine wahrscheinliche Wiederkehr nach 28 Minuten. Nehmen wir eine noch viel höhere Zahl, z. B. 17. Hätten wir sie beobachtet, so würde die nächste Beobachtung wahrscheinlich in 50 000 Jahren eintreffen. Das gibt eine Vorstellung von dem, was wir umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge zu nennen gewohnt sind. Vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt es keine nicht umkehrbaren Vorgänge. Es hängt vielmehr von der durchschnittlichen Wiederkehrszeit ab, ob wir eine Erscheinung umkehrbar oder nicht umkehrbar nennen. Ist diese Zeit sehr klein, so nennen wir den Vorgang umkehrbar, ist sie so groß, daß wir nicht erwarten können, die Erscheinung wieder zu beobachten, so nennen wir ihn nicht umkehrbar. Das wirft ein sehr interessantes Licht auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Nach diesem Satz dürfte die Zahl 7 in der eben erwähnten Reihe nie wiederkehren. Der Diffusion folgend, müßten sich die Teilchen verteilen und sich nie wieder in dem kleinen Beobachtungsraum zusammenfinden.

Obige Überlegung gründet sich auf die Annahme, daß die Beobachtungsreihe aus Zeitpunkten besteht, d. h. daß sich die Beobachtungen in Intervallen folgen und daß jede sehr kurz ist. Man kann natürlich die Fluktuationen auch kontinuierlich beobachten. *Smoluchowski* hat auch hierfür die Theorie gegeben; sie ist viel verwickelter als bei intermittierender Beobachtung. Die Wahrscheinlichkeit, dieselbe Zahl, z. B. 17, mehrmals zu beobachten, wird dann natürlich viel größer. In obigem Beispiel würde die wahrscheinliche Wiederkehrzeit von 50 000 Jahren auf 161 Tage sinken. Berechnen wir aber die wahrscheinliche Dauer für diese Zahl 17, so finden wir nur  $9 \times 10^{-7}$  Sekunden, d. h. es wäre unmöglich, sie zu beobachten.

Ich könnte einige weitere Beispiele für Wiederkehrszeiten bestimmter Zustände anführen. *Boltzmann* hat berechnet, nach welcher Zeit die Molekeln eines ccm Gas von gewöhnlichem Druck sich wieder ein jedes in der gleichen Richtung — innerhalb gewisser Grenzen — und mit der gleichen Geschwindigkeit — innerhalb einiger cm — bewegen würden, wie in einem früheren, angenommenen Zeitpunkt. Es ergibt sich eine Wiederkehr nach  $10^{1018}$  Jahren. Eine Druckdifferenz von 1% zwischen zwei Hälften eines ccm Gases wird sich innerhalb  $10^{1010}$  Jahren einmal ausbilden können. Eine solche Erscheinung ist äußerst unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich.

*Freundlich* hat darauf hingewiesen, daß die Fluktuationen der Konzentration im Leben der Tiere und Pflanzen eine gewisse Rolle spielen könnten. Die Zelle ist offenbar eine sehr komplizierte Werkstatt und es ist nicht unmöglich, daß innerhalb ihrer engen Räume Fluktuationen in der Konzentration von Kolloiden etwas zu bedeuten haben.

### Größe, Gestalt und Gefüge der Teilchen.

Die Eigenschaften der Kolloide hängen weitgehend von der Größe, Gestalt und Struktur der Teilchen ab, deren Bestimmung daher eine der wichtigsten Aufgaben der Kolloidchemie ist. Die hierfür verwendeten Methoden sind alle mehr oder weniger physikalischer Natur: das Teilchen wird als molekulare kinetische Einheit betrachtet, ohne Rücksicht auf das umgebende Feld der Oberflächenkräfte, d. h. auf die Restvalenzen an der Oberfläche des Teilchens und auf die Wirkung der adsorbierten Ionen und Molekeln. Nur wenige Methoden gestatten direkte Messung, die meisten erlauben nur mittelbare, mehr oder weniger sichere Schlüsse auf Größe, Gestalt und Gefüge der Teilchen zu ziehen. Nun findet man selten disperse Systeme aus gleichmäßig großen oder gleichmäßig gestalteten Teilchen. Die Eigenschaften, die von Größe, Gestalt und Gefüge der Teilchen abhängen, müssen offenbar auch von der Verteilung dieser Quantitäten abhängen.

Das Ultramikroskop. Die einfachste, direkteste Art, die Größe der Teilchen zu bestimmen, ist die Messung im Mikroskop oder im Ultramikroskop. Im Mikroskop sind nur ver-

hältnismäßig grobe Teilchen zu erkennen. Nach *Abbes* Diffraktionstheorie des Mikroskopes lassen sich zwei Punkte nur dann unterscheiden, wenn ihre Entfernung größer ist als

$$\frac{\lambda}{2 n \sin \alpha}$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes ist,  $n$  der Brechungsindex des Mediums zwischen Teilchen und Linse, und  $\alpha$  der halbe Winkel, unter dem die Linse vom Teilchen aus erscheint. Die Größe  $n \sin \alpha$  heißt die numerische Apertur der Linse. Der höchste denkbare Wert von  $\sin \alpha$  ist natürlich 1, und wenn  $n$  ebenfalls 1 ist, d. h. in einem trockenen System, kann die numerische Apertur auch nicht über 1 steigen. Tatsächlich ist 0,95 der höchste erreichbare Wert. Wenn Wasser mit dem Brechungsindex 1,33

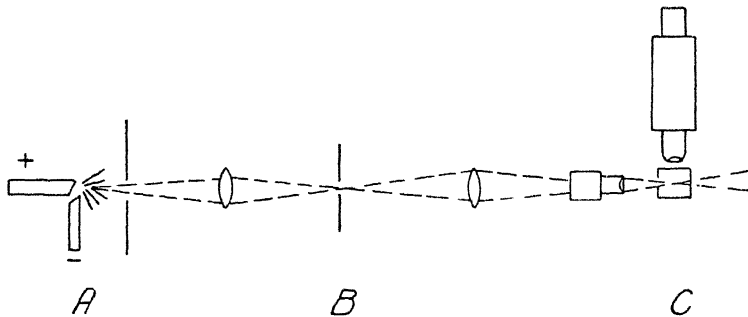


Fig. 40.

Schema des Spalt-Ultramikroskops von *Siedentopf-Zsigmondy*.

die Immersionsflüssigkeit ist, so ist eine numerische Apertur von etwa 1,25 zu erreichen. Mit Ölimmersion — Zedernöl hat einen Index von etwa 1,515 — kommt man bis 1,4. Noch ein wenig weiter könnte man mit Monobromnaphthalin als Immersionsmittel kommen — aber nicht viel.

Berechnen wir für diese drei Systeme, Luft, Wasser und Öl, die Größe der kleinsten erkennbaren und meßbaren Teilchen, unter Annahme einer Wellenlänge von  $500 \mu\mu$ , so bekommen wir: Luft etwa  $260 \mu\mu$ , Wasser  $200 \mu\mu$ , Öl  $180 \mu\mu$ . Nun könnte man sehr kurze Wellen benutzen, etwa ultraviolettes Licht. Ein solches Mikroskop, mit Quarz- und Flußspatlinsen, korrigiert für die Wellenlänge  $275 \mu\mu$ , ist wirklich gebaut worden und führt

zu einer Sichtbarkeitsgrenze von etwa  $110\ \mu\mu$ . Das ist das äußerste, was wir hoffen können, mit dem gewöhnlichen Mikroskop zu erreichen.

Kleinere Teilchen, und die Teilchen der meisten Sole sind kleiner, können im gewöhnlichen Mikroskop nicht mehr gemessen werden. Nach folgendem Prinzip gelingt es, sie sichtbar zu machen. Jedes Licht aussendende Teilchen ist zu sehen, wenn es nicht einem anderen Teilchen zu nah ist; diese Bedingung kann durch Verdünnung des Sols immer erfüllt werden. Die Aufgabe ist, die Teilchen stark genug zu beleuchten und sie mit einem optischen System zu beobachten, in das so viel Licht von den Teilchen fällt, wie möglich. Beides leistet das Ultramikroskop. (Fig. 40.) Das Bild einer sehr intensiven Lichtquelle, des Kraters

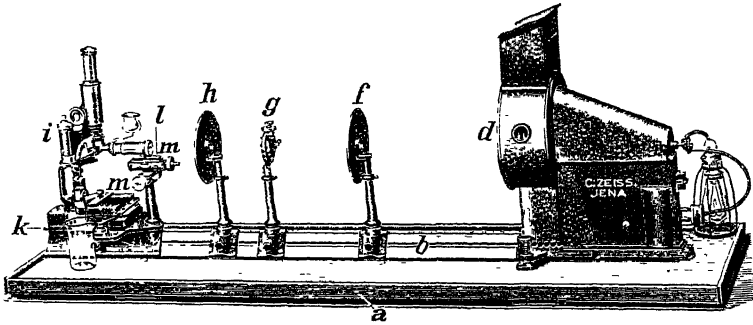


Fig. 41.

Das Spaltultramikroskop.

A eines Kohlenbogens z. B., wird auf einen feinen Spalt B geworfen und das Bild des Spaltes auf die Teilchen des Sols C. Rechtwinklig zum Lichtbündel ist ein gewöhnliches Mikroskop angebracht, in dem man die beleuchteten Teilchen beobachtet. Diese einfache, aber sehr wirksame Form des Ultramikroskops wurde 1903 von Siedentopf und Zsigmondy ausgearbeitet, es führt gewöhnlich den Namen „Spalt-Ultramikroskop“. (Fig. 41.)

Die Leistung des Ultramikroskops hängt von folgenden Faktoren ab: (162) 1) Die spezifische Intensität der Lichtquelle, d. h. die von der Flächeneinheit ausgestrahlte Lichtmenge. 2) Die Apertur des beleuchtenden und des Beobachtungssystems. Dies schließt ein, daß der Brechungsindex des Mediums zwischen Teil-

chen und Linse so hoch wie möglich ist. 3) Die Beschaffenheit des Gesichtsfeldes: der Kontrast zwischen Teilchen und Hintergrund soll so groß wie möglich sein. 4) Das Lichtemissionsvermögen der Teilchen.

Die intensivste Lichtquelle ist die Sonne, aber da es sehr unbequem ist, mit Sonnenlicht zu arbeiten, benutzen wir meistens den Kohlenbogen, die nächst intensive Lichtquelle. Die Aperturen waren bei der ersten Form des Ultramikroskops niedrig. Ein sehr schmales Lichtbündel fiel in das Sol, was natürlich bedeutet, daß die Apertur des beleuchtenden Systems nicht hoch sein kann. Zsigmondy hat neuerdings (163) ein neues Ultramikroskop konstruiert, auch wieder nach dem Prinzip des rechten

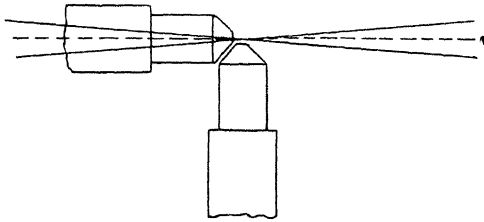


Fig. 42.

Beleuchtung in Zsigmondys Immersion-  
Ultramikroskop.

Winkels zwischen Lichtbündel und optischer Achse, und es ist ihm gelungen, die Aperturen beider Systeme beträchtlich zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurden die Beleuchtungs- und die Beobachtungslinse, beide von hoher Apertur, dicht aneinander ge-

rückt (Fig. 42). Daraus entstanden aber bedeutende Schwierigkeiten in der Konstruktion des Troges, der das Sol enthalten soll.

Die Leistung dieses neuen Ultramikroskops ist nie genauer mit der des alten verglichen worden, und es scheint nicht, als ob Zsigmondy viel kleinere Teilchen darin hätte sehen können als früher. Mit einer Bogenlampe und bei Goldteilchen lag die Grenze des alten Ultramikroskops bei 10—15  $\mu\mu$ , bei Sonnenlicht niedriger, bei etwa 6  $\mu\mu$ . (164)

Um das Gesichtsfeld so dunkel wie möglich zu haben, muß man besonders gebaute Kammern haben. Die Fenster für Beleuchtung und Beobachtung sollen aus Quarz sein, um Fluoreszenz zu vermeiden, die anderen Teile der Kammer aus schwarzem Glase.

An der Fähigkeit der Teilchen, das Licht zu zerstreuen, können wir nichts ändern, aber wir können das günstigste Spek-



tralgebiet aussuchen, wo das von den Teilchen ausgesandte Licht seine höchste Intensität hat. In einigen Fällen nimmt das Streuvermögen mit abnehmender Wellenlänge zu, und darauf gründet sich der Vorschlag, für die kleinsten Teilchen ultraviolettes Licht zu verwenden. Dieser Gedanke hat nie zu einem praktischen Erfolg geführt, erstens, weil man keine starke ultraviolette Beleuchtung erreichen kann, und zweitens, weil ultraviolettes Licht von geringer Intensität schwer zu beobachten ist. Mit dem Auge sieht man es nicht, man muß photographieren oder einen Fluoreszenzschirm im Okular anbringen, und beides ist wenig empfindlich.

Statt den Beleuchtungsstrahl senkrecht zum Beobachtungsstrahl anzuordnen, kann man verschiedene Arten koaxialer Beleuchtung anwenden, wobei die Aperturen der beiden Systeme so abgestimmt sein müssen, daß die Beleuchtungsstrahlen nicht in das Beobachtungssystem gelangen. Am einfachsten läßt sich das mit totaler Reflexion erreichen. (165) Fig. 43 zeigt die Lösung, die *Cotton* und *Mouton* gegeben haben. Eine Linse wirft

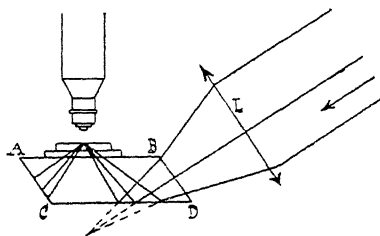


Fig. 43.

Dunkelfeld-Kondensor nach *Cotton*  
und *Mouton*.

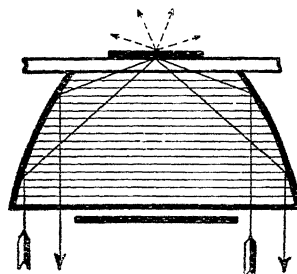


Fig. 44.

Paraboloid-Dunkelfeld-  
Kondensor nach *Siedentopf*.

einen Lichtkegel in den Trog, der eine dünne Schicht kolloider Lösung enthält. Die Strahlen werden von der oberen Fläche des Deckglases total zurückgeworfen.

Fig. 44 zeigt den Zeißschen Paraboloidkondensor, den *Siedentopf* konstruiert hat. (167) Die beleuchtenden Strahlen treten durch eine ringförmige Blende ein, werden in den Trog hinein reflektiert und von der oberen Fläche des Deckglases nochmals total reflektiert. Auf diese Weise bekommt man eine verhältnismäßig gute Beleuchtung, weil die Apertur hoch ist.

Fig. 45 zeigt den gleichfalls von *Siedentopf* konstruierten Zeißschen Kardiodkondensor (168), der eine noch bedeutend höhere Beleuchtungsintensität gibt. Die verschiedenen Glasflächen reflektieren das Lichtbündel unter sehr hoher Apertur in den Trog.

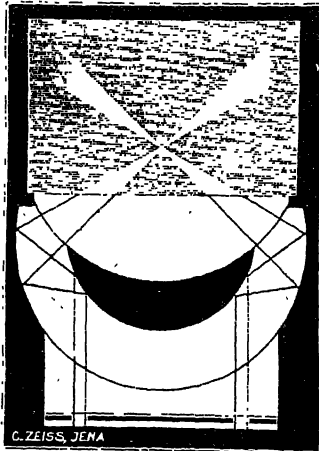


Fig. 45.  
Kardiod-Dunkelfeld-Kondensor  
nach *Siedentopf*.

also die optischen Eigenschaften des ganzen Systems. Fig. 44 gibt auch das Photogramm des beleuchtenden Strahlenbüschels,

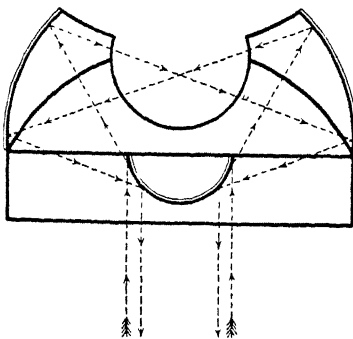


Fig. 46.  
*Jentzschs* Dunkelfeldkondensor.

Fig. 46 zeigt den von *Leitz* vertriebenen *Jentzsch*-Kondensor. Das Sol wird direkt in den Kondensor gegossen und das beleuchtende Lichtbündel wird so reflektiert, so daß es, ebenso wie beim ersten Ultramikroskop, rechtwinklig in den Trog tritt, aber hier symmetrisch von allen Seiten, so daß eine Art Lichtscheibe in dem Sol gebildet wird. (169)

Natürlich ist außer der Apertur des beleuchtenden Systems auch die Art von Wichtigkeit, wie das Licht gesammelt wird, das dadurch gewonnen ist, daß auf den Kondensor ein Stück fluoreszierendes Glas gelegt wurde. Man sieht aus der Figur, daß die Lichtkonzentration in dem Kardiod fast ideal ist. Ein ähnliches Photogramm des Paraboloid-Kondensors zeigt eine weniger vollkommene Lichtkonzentration. (170)

Fig. 47 zeigt die Einzelheiten des Troges des Spaltultramikroskops. Der Boden besteht aus schwarzem Glas, die Fenster aus Quarz. Die Lösung tritt senkrecht zu dem gezeichneten Schnitt durch den Trog. Die Entfernung zwischen Lichtkegel

und Wandung ist verhältnismäßig groß, was manchmal zu beachten ist. Um die Größe der Teilchen zu bestimmen, muß man ihre Zahl in einem bestimmten Volumen zählen können. Man

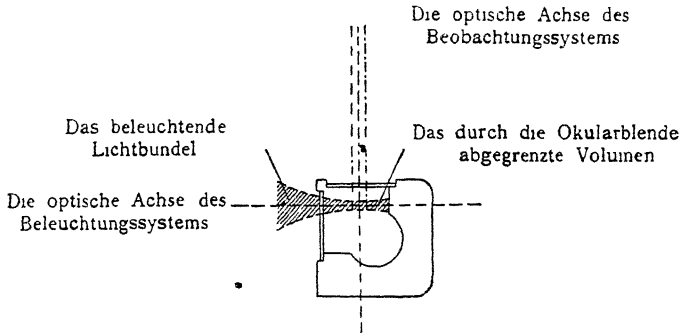


Fig. 47.

Strahlengang in der Kammer des Spalt-Ultramikroskops.

kann das durch eine geeignete Okularblende erreichen, durch die nur die in einem sehr kleinen Raum enthaltenen Teilchen sichtbar sind.

Regeners Kammer zur Beobachtung disperser Systeme in Gasen ist in Fig. 48 wiedergegeben. (171) Sie besteht aus einer Art T-Rohr mit Fenstern, durch das Gas geleitet werden kann.

Fig. 49 ist die zum Zeißschen Kordiodkondensor gehörige Zelle, die aus geschmolzenem Quarz hergestellt ist und aus zwei Platten besteht. Die untere hat eine ringförmige Vertiefung, und der von ihr umschlossene Teil ist um einige  $\mu$  abgeschliffen. Auf diese Platte wird ein Tropfen des Sols gebracht, das Deckglas aufgelegt und so der Zwischenraum zwischen den Platten mit einer ganz dünnen Solschicht erfüllt. Quarz wird verwendet, weil man ein nicht fluoreszierendes Material haben muß, weil man eine Quarzoberfläche sehr sorgfältig reinigen und weil

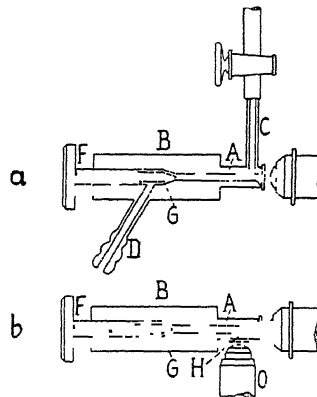


Fig. 48.

Regeners Kammer zur ultramikroskopischen Untersuchung von Rauch und Nebeln.

man sie in staubfreier Luft ohne Schaden erwärmen und kühlen kann.

Wenn wir im Spaltultramikroskop die Teilchen messen wollen und, wie oben beschrieben, eine Okularblende verwenden, so müssen wir auch die Tiefe des beobachteten Raumteils kennen. Sei C, Fig. 46, dieser Raumteil, so haben wir einen Zylinder, dessen Grundfläche von der Okularblende und dessen Höhe von der Dicke des beleuchtenden Strahlenbüschels bestimmt wird. Das *Siedentopf*-Zsigmondysche Ultramikroskop trägt zu diesem Zwecke eine Einrichtung, den Spalt des Beleuchtungssystems um einen rechten Winkel zu drehen. Man mißt jetzt, mit Hilfe

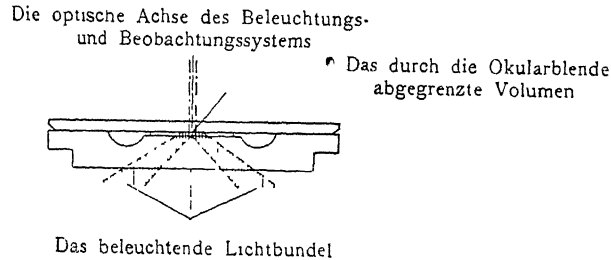


Fig. 49.

*Siedentopfs* Kammer für das Cardioid-Ultramikroskop.

eines Okularmikrometers, die horizontale Breite des Büschels, dreht um  $90^\circ$  zurück und hat jetzt die gemessene Strecke als Tiefe. Während der Messung ist der Trog mit Eosinlösung oder mit einem hochdispersen Sol gefüllt.

Eine Messung im Ultramikroskop kann natürlich nichts weiter geben, als die durchschnittliche Teilchenzahl in einem bestimmten Volumen, und hieraus läßt sich die durchschnittliche Teilchenmasse berechnen, wenn die Konzentration der dispersen Phase bekannt ist. Kennt man weiter die Dichte  $\rho$  der Teilchen und macht man eine bestimmte Annahme über ihre Gestalt, z. B. daß sie wenig von der Kugel abweicht, so kann man natürlich auch den Radius  $r$  berechnen. Wir haben

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho n}}$$

wo  $M$  die Gesamtmasse und  $n$  die Teilchenzahl in dem Beobachtungsraum ist.

Vielfach sind die Teilchen zu klein, um im Ultramikroskop sichtbar zu sein. Eine Methode, die bisweilen in Verbindung mit ultramikroskopischen Messungen angewandt werden kann, ist die folgende: *Zsigmondy* hat gezeigt, daß man kleine Goldteilchen wachsen lassen kann, indem man sie als Keime für die Ausfüllung einer anderen Goldlösung benutzt. Wenn sie groß genug geworden sind, kann man sie im Ultramikroskop sehen und zählen. (172) (Vgl. S. 47.) Wenn man die Masse der dispersen Phase des ursprünglichen Sols kennt, kann man die Größe der ursprünglichen Teilchen berechnen. Auf diese Weise ist es uns gelungen, den Radius von Teilchen bis auf  $r = 1,0 \mu\mu$  hinab zu messen. Natürlich ist es wichtig, daß sich das Gold nur an den eingeführten Teilchen niederschlägt, daß keine neue Kernbildung nebenher geht. Nach Untersuchungen von *Westgren* (173) soll die Konzentration des  $\text{HAuCl}_4$  nicht unter  $10^{-4}$  normal und die Zahl der Keime nicht unter  $5 \times 10^9$  im ccm liegen. Sind zu wenig Keime da, so bilden sich neue Kerne. Das Kennzeichen dafür, daß keine neuen Kerne entstehen, ist die lineare Beziehung zwischen angewandten Volumen der Keimflüssigkeit und Teilchenzahl. *Westgren* fand diese lineare Beziehung in einer Reihe von Fällen ziemlich erfüllt, wie folgende Tabelle zeigt, in der K die ccm des ursprünglichen Kolloids oder Nuklearsols bezeichnet, n die Teilchenzahl.

Tabelle 27.  
Größenbestimmung von Goldteilchen nach der  
Keimmethode.

K	n/K
8	15,1
12	14,1
16	14,4
20	14,5

*Börjeson* (174) hat gezeigt, daß man auch die Teilchengröße anderer kolloider Metalle, ja auch von Sulfiden mit Hilfe geeigneter Goldreduktionsmischungen bestimmen kann. Die Methode ist nicht auf Hydrosole beschränkt, sondern auch auf Metallorganosole anwendbar. Soll z. B. eine kolloide Lösung von Platin

in Äther untersucht werden, so wird ein gemessenes Volumen des Äthersols mit Alkohol gemischt, und dann ein bestimmter Teil dieses gemischten Sols mit Wasser. Ein solches Sol kann als Keimsol dienen. Auf diese Weise kann man sehr kleine Teilchen in verschiedenen Dispersionsmitteln ultramikroskopisch messen. (175)

Tabelle 28.

Größenbestimmung in Cadmium-Alkosolen nach der Keimmethode.

Volumen der Keimflüssigkeit — Cd-Sol — auf 50 ccm Reduktionsmischung	Radius der Cd-Teilchen, durch Messung des gebildeten Goldsols bestimmt
0,2	11,4 $\mu$
0,1	10,7 "
0,05	11,0 "
0,025	10,9 "

Sedimentation. Eine zweite, ebenso wichtige Bestimmungsmethode für die Teilchengröße liefert uns die Messung

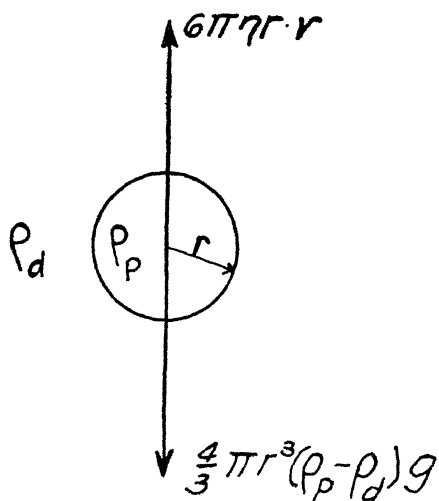


Fig. 50.

Bewegung einer Kugel im Schwerfeld.

der Sedimentationsgeschwindigkeit. Nach Stokes (176) gilt folgendes Gesetz für die konstante Fallgeschwindigkeit einer kleinen Kugel in einer Flüssigkeit.

Die Reibungskraft ist  $6\pi\eta rv$  und die Schwerkraft ist  $\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_p - \rho_d)g$ , wo  $\eta$

die Viskosität der Flüssigkeit,  $r$  der Teilchenradius,  $v$  die Fallgeschwindigkeit,  $\rho_p$  und  $\rho_d$  die Dichten von Teilchen und Flüssigkeit,  $g$  die Konstante der

Schwerkraft bedeuten (Fig. 50). Die Reibungs- und

die Schwerkraft sind entgegengesetzt gleich, wenn das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit fällt, d. h.

$$4 \pi \eta r \cdot v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d)$$

oder

$$r = \sqrt[3]{\frac{9}{2} \frac{\eta v}{(\rho_p - \rho_d) g}}.$$

Das ist das *Stokessche* Gesetz für die Sedimentation.

Aus Messungen der Fallgeschwindigkeit läßt sich also die Größe der Teilchen berechnen, wenn die Viskosität der Flüssigkeit, der Unterschied der Dichten und die Gravitationskonstante bekannt sind. Solche Messungen, die in großer Zahl ausgeführt sind, haben Zahlen ergeben, die mit den aus ultramikroskopischen Beobachtungen abgeleiteten recht gut übereinstimmen, und sie sind im allgemeinen leichter auszuführen. (177)

Oft befindet sich bei diesen Messungen die Lösung in einer engen Kammer, und die Entfernung zwischen Teilchen und Wandung ist klein. Dann gilt die *Stokessche* Formel, die für Teilchen inmitten einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit abgeleitet ist, nicht mehr streng, sondern die Reibungskonstante ist größer als  $6 \pi \eta r$ . Das Problem ist so wichtig, daß eine ganze Anzahl von Versuchen gemacht worden ist, die notwendige Korrektur zu finden. *H. A. Lorentz* setzt für ein Teilchen, das in der Entfernung  $l$  von der Wand fällt, die Reibungskraft gleich

$$6 \pi \eta r v \left( 1 + \frac{9}{16} \cdot \frac{r}{l} \right). \quad (152).$$

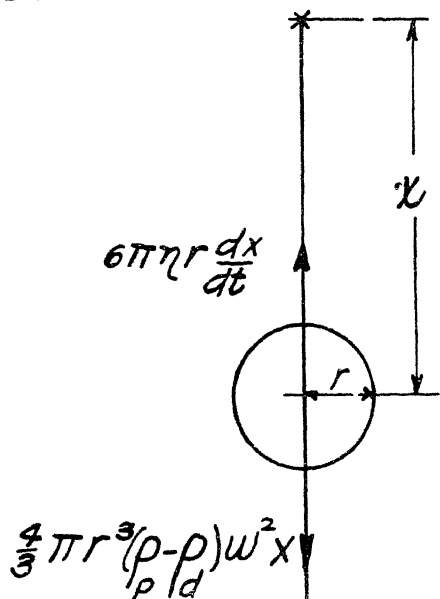
Nach einer neueren Untersuchung von *Faxén* (178) ist die Reibung einer Kugel, die in der Mitte zwischen zwei parallelen Wandungen fällt,

$$6 \pi \eta r v \cdot \frac{1}{1 - 1,004 \frac{r}{l} + 0,418 \frac{r^3}{l^3} - 0,169 \frac{r^5}{l^5}}$$

Wenn wir danach die Korrektur berechnen, so finden wir für  $r = 1 \mu$  und  $l = 10 \mu$  etwa 10%, für  $r = 100 \mu\mu$  und  $l = 10 \mu$  etwa 1%. Der Korrekturfaktor ist also für Teilchen von kolloiden Ausmaßen in einer nicht allzu schmalen Kammer nicht groß.

Die Schwerkraft ist auf unserem Planeten nicht groß genug, um die Methode auf sehr kleine Teilchen anzuwenden. Bei schweren Metallen, wie Gold, liegt die Grenze bei etwa  $50 \mu\mu$  Radius. Eine bedeutende Erweiterung des Meßbereiches erreicht

man durch Verwendung der Zentrifugalkraft. Die beiden entgegengesetzt gleichen Kräfte sind dann die Reibung  $6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$



und die Zentrifugalkraft

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 x$$

wo  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit ist und  $x$  die Entfernung zwischen Drehungsachse und Teilchen (Fig. 51). Daraus:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho_p - \rho_d) \omega^2}{\eta} x.$$

Integriert zwischen  $x_1$  und  $x_2$  ergibt das

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2 r^2 (\rho_p - \rho_d) \omega^2}{9 \eta} t$$

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta \ln \frac{x_1}{x_2}}{(\rho_p - \rho_d) \omega^2 t}}$$

Fig. 51.  
Bewegung einer Kugel im Felde  
der Fliehkraft.

Die experimentellen Einzelheiten dieser Methode sind vom Verfasser und *Nichols* im chemischen Laboratorium der Universität von Wisconsin und vom Verfasser und *Rinde* in Upsala ausgearbeitet worden. Der erste Apparat, der gebaut wurde, gestattete die Größenmessung von Goldteilchen bis zum Radius  $r=20 \mu\mu$  (178a), der zweite Apparat, für den wir den Namen „Ultrazentrifuge“ vorschlagen, die Messung von Goldteilchen bis zum Radius  $r=2 \mu\mu$ , die also im Ultramikroskop unsichtbar sind (178b), und Arbeiten sind im Gange, die das Ziel haben, den Meßbereich des Instruments noch zu erweitern.

Die Konstruktion der Ultrazentrifuge ist auf den Fig. 52 bis 54 gezeigt. Der Trog für das Sol (Fig. 54) besteht aus 3 runden Glasscheiben von 12,4 cm Durchmesser, die mittlere 10 und die äußeren 5 mm dick. Aus der mittleren Scheibe sind mit einer Diamantsäge zwei sektorförmige Ausschnitte ausgeschnitten, in die obere sind zwei Löcher gebohrt, die über den inneren Enden



der Sektoren stehen und durch die das Sol eingefüllt wird. Nach Füllung wird der Trog durch kleine Fiberstopfen geschlossen. \*) Die Trommel 5 Fig. 52, die den Trog trägt, ruht auf der senkrechten Welle 15 Fig. 52. Den Antrieb liefert der Motor D Fig. 53 über ein Schneckengetriebe und ein System von besonderen Kupplungen, die die Trommel gegen die Vibrationen des Motors und der Scheibe C Fig. 53 isolieren. Die Drehzahl der

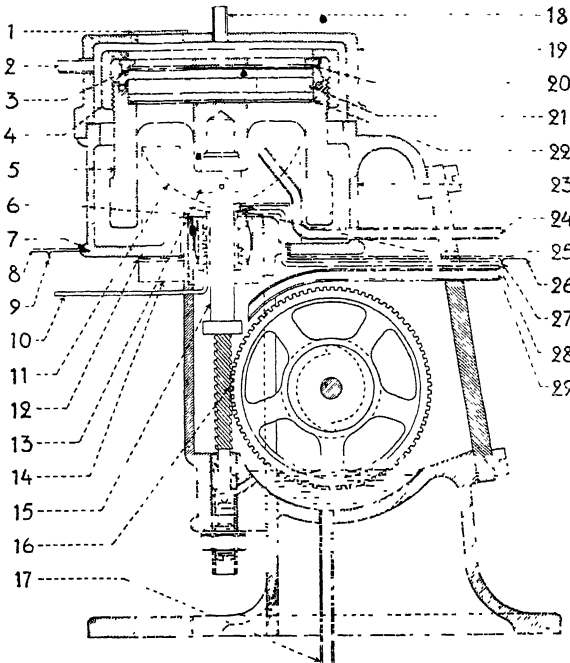


Fig. 52.  
 Die Ultrazentrifuge.

Trommel kann zwischen 5000 und 10 000 Umdrehungen in der Minute eingestellt werden. Um Konvektionsströme im Sol zu vermeiden, muß es auf konstanter Temperatur gehalten werden. Zu diesem Zwecke strömt Wasserstoff von konstanter Temperatur um die Trommel (18, 24, 2 Fig. 52 und E F Fig. 53), Wasser strömt durch eine spiralförmige Bohrung im Lager 6 Fig. 52 und

\*) Trogge anderer Konstruktion sind jetzt im Gebrauch. Vier kleine Glas- oder Quarzzellen mit sektorförmigen Ausschnitten sind in einem Messingringe paarweise eingefast, dieselben vertragen besser als die alten Trogge die enorme Beanspruchung bei den höheren Geschwindigkeiten.

Öl von konstanter Temperatur, das von der Pumpe G Fig. 53 im Kreislauf erhalten wird, tropft ständig auf die Schnecke 16, 29 Fig. 52. Thermoelemente 25, 6 Fig. 52 kontrollieren die Temperaturdifferenz zwischen Lager 6 und Gehäuse; sie soll  $0,3^\circ$  nicht überschreiten.

Um die Beobachtung des Sols während der Bewegung zu ermöglichen, ist das Gehäuse mit den zwei Fenstern 12, 1 Fig. 52 versehen, eins im Boden und eins im Deckel. Unter der Boden-

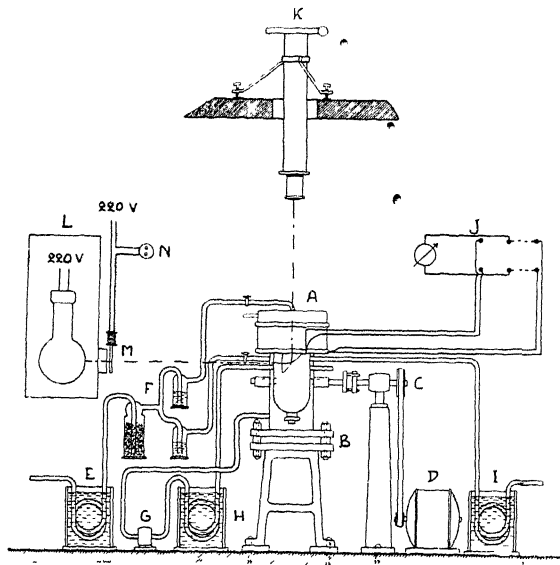


Fig. 53.

Versuchsanordnung für die Bestimmung von Teilchengrößen in hochdispersen Solen mittels der Ultrazentrifuge.

öffnung befindet sich ein total reflektierendes Prisma 14 Fig. 52, das ein wagerecht auftreffendes Lichtbündel senkrecht durch die Schleuder sendet. Auf der Glaskammer liegt eine runde Ebonitscheibe mit einem Ausschnitt, der mit einem der Ausschnitte der mittleren Glaskammer übereinstimmt, so daß alles Licht, das nicht durch diesen Sektor gegangen ist, abgeblendet wird. Der andere Sektor dient nur als Gegengewicht. In einiger Entfernung von der Schleuder befindet sich eine 500-watt Philips-Argenta-Lampe, die von Akkumulatoren gespeist wird und ein intensives, gleichmäßiges, weißes Licht aussendet (L Fig. 53). Ein 5 cm

tiefer wassergefüllter Trog ist zwischen Lampe und reflektierendem Prisma eingeschaltet, um die ultraroten Strahlen wegzufangen. Beobachtet wird von einem Zimmer oberhalb dessen, in dem sich die Schleuder befindet, durch ein Loch in der Decke.

Die vorläufigen Messungen werden mittels Fernrohr und Okularmikrometers angestellt. Beim Schleudern scheiden sich Sol und farblose Flüssigkeit, und man verfolgt die Geschwindigkeit, mit der sich die Grenze zwischen beiden verschiebt. Die genauen Messungen der durchschnittlichen Größe und die Bestimmung der Größenverteilung geschehen durch Photographieren während der Bewegung (vgl. S. 107). Die Kamera K Fig. 53, die hierzu dient, hat eine Voigtländer Euryskop-Linse von 54,5 cm Brennweite, abgeblendet zu  $F:22,5$ . Der Verschuß M Fig. 53 wird elektromagnetisch von dem oberen Zimmer aus betätigt. Dort stehen auch die Galvanometer der Thermoelemente, und von dort aus wird das Kühlwasser für das Lager 6 Fig. 52 eingestellt.

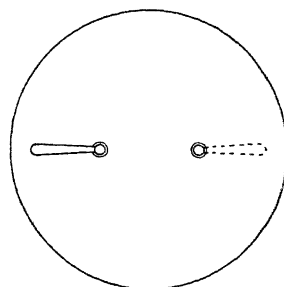
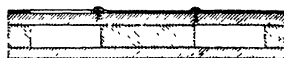


Fig. 54.  
Die Küvette der Ultrazentrifuge.

Wenn sehr feinkörnige Sole untersucht werden, ist lang andauerndes Schleudern erforderlich, und dann macht sich der Einfluß der Diffusion geltend. Man bemerkt ihn daran, daß die Grenze verwaschen wird. Wenn die Winkelgeschwindigkeit groß genug ist, daß sich eine klare Lösung am Meniskus des Sols bildet, wenn also die Spiegelung der Teilchen am Meniskus vernachlässigt werden kann, und wenn die Grenze so weit vom Boden entfernt ist, daß die Spiegelung dort ebenfalls vernachlässigt werden kann, so kann folgende vereinfachte Lösung der Diffusionsgleichung aufgestellt werden:

$$c_z = \frac{c_c}{2} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \right) \quad y = z \sqrt{\frac{3\pi N \eta r}{2RTt}}$$

$c_z$  ist die Konzentration in der Entfernung  $z$  von der scharfen Grenze, die sich gebildet hätte, wenn keine Diffusion vorhanden

wäre, positiv in der Richtung zur Drehungsachse hin gerechnet.  $c_0$  ist die Konzentration des Sols zur Zeit  $t=0$ ,  $N$  ist die Avogadro'sche Zahl,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur. Die Funktion

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$$

ist das bekannte Wahrscheinlichkeitsintegral und kann aus Tabellen abgelesen werden. (178d) In Fig. 55 ist eine Schar Diffusionskurven für verschiedene Teilchengröße, bei  $16^\circ \text{C}$  und  $t=2$  Stunden gezeichnet, wie sie sich aus dieser Formel berechnen. Der Nullpunkt jeder Kurve ist in einer Entfernung vom Meniskus

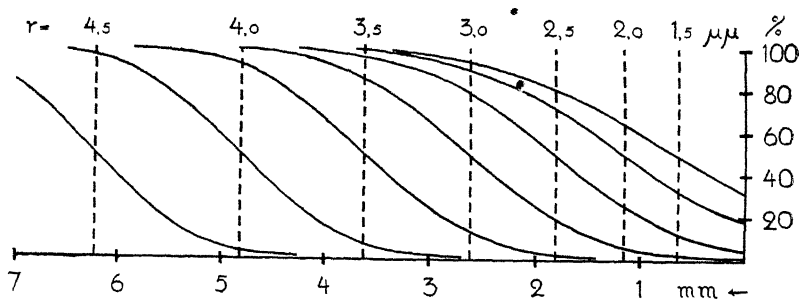


Fig. 55.  
Diffusionskurven in der Ultrazentrifuge.

gedacht, die der Sedimentation in 2 Stunden, bei 5700 Umdrehungen/Minute, bei 3 cm Abstand zwischen Meniskus und Drehungsachse entspricht. Aus diesem Diagramm kann die Verschleierung der Grenze abgeschätzt werden, ebenso die Spiegelung der Teilchen im Meniskus. Die genaue Lage der Grenze, die sich ohne Diffusion gebildet hätte, kann aus Photogrammen abgeleitet werden, die die Konzentrationsänderung mit wachsender Entfernung vom Meniskus zu messen gestatten. Für  $z=0$  haben wir  $c_z = 0,5 c_0$  und die Lage der Grenze ist daher die Ebene, in der die Solkonzentration auf ihren halben Wert gefallen ist.

Es ist schon angedeutet worden, daß die Messungen abgebrochen werden müssen, bevor merkliche Spiegelung vom Boden her die Meßzone erreicht, d. h. bevor das Sedimentationsgleichgewicht sich einstellt. Um die Abschätzung dieses Augenblicks zu erleichtern, sind die Kurven des Sedimentationsgleichgewichts

für verschieden große Goldteilchen ausgerechnet worden. Für das Sedimentationsgleichgewicht in der Zentrifuge, wo die Beschleunigung sich mit der Entfernung  $x$  von der Drehungsachse ändert, muß die Differentialgleichung (S. 89) abgeändert werden; die Beschleunigung muß gleich  $\omega^2 x$  gesetzt werden, also

$$\frac{RT}{N} \cdot dc = - \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 x \cdot dx,$$

Dies gibt:

$$c_x = c_b \cdot e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 \cdot \frac{b^2 - x^2}{2}},$$

wo  $b$  die Entfernung zwischen dem Boden der Kammer und der Rotationsachse ist und  $c_x$  und  $c_b$  die Konzentrationen bei  $x$  und  $b$  sind. Fig. 56 gibt die nach dieser Formel berechneten Kurven des Sedimentationsgleichgewichtes für  $d = 5,2$  cm und  $\omega = 190 \pi$  wieder.

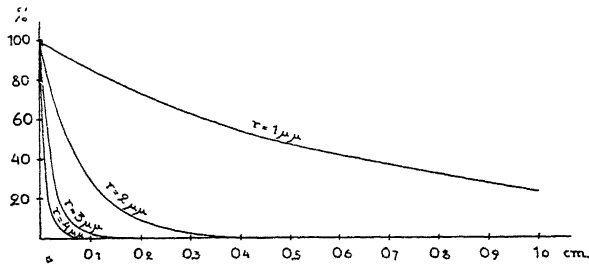


Fig. 56.

Kurven des Sedimentationsgleichgewichts.

Die Methodik der Sedimentationsmessungen kann noch weiter dahin ausgebildet werden, daß man die Verteilung der Teilchengrößen bestimmt — es ist dies tatsächlich bisher der einzige Weg, diese Verteilung exakt zu bestimmen. Die einfache Sedimentation unter Wirkung der Schwere gibt allerdings nur bei verhältnismäßig groben Teilchen brauchbare Werte, aber die Methode ist neuerdings auch für Zentrifugalkräfte ausgearbeitet, und das gibt uns, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Möglichkeit, auch die Verteilungskurven kleiner Teilchen kennen zu lernen.

Die Verteilungskurve gibt die Beziehung z. B. zwischen dem Radius der Teilchen und einer bestimmten Funktion, die die

Größenverteilung darstellt. Am einfachsten nimmt man den Teilchenradius als Abszisse und  $\frac{dn}{dr}$  als Ordinate, wo  $n$  die Teilchenzahl ist; die Fläche zwischen  $r$  und  $r + dr$  stellt dann den Prozentsatz der Teilchen dar, deren Radius zwischen diesen Grenzen liegt. Man kann auch  $\frac{ds}{dr}$  als Verteilungsfunktion wählen, wo  $s$  die Masse der Teilchen ist; statt  $r$  ist es manchmal zweckmäßiger  $\log r$  aufzutragen.

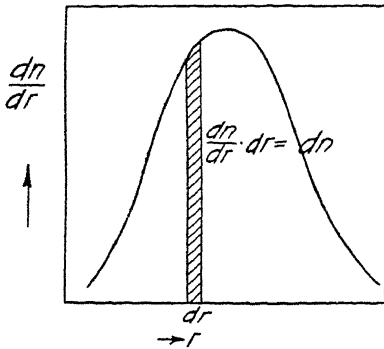


Fig. 57.

Größenverteilung als Funktion der Änderung der Teilchenzahl mit dem Radius.

Die ersten Messungen von Verteilungskurven wurden vom Verfasser und *Estrup* ausgeführt. (179) Die Fallgeschwindigkeit einer zur Statistik genügenden Anzahl von Teilchen wurde im Ultramikroskop direkt gemessen. Das Sol befand sich in einer Kammer zwischen parallelen Wänden und war von einem Dunkelfeldkondensor beleuchtet. Es wurde die Zeit aufgezeichnet, in der sich ein Teilchen von einer Marke in der Okularskala zu einer

anderen bewegte. So verschafften wir uns eine Vorstellung von der Größenverteilung in einigen dispersen Systemen: eine Quecksilbersuspension, eine Gummigutsuspension, der Milchsaff von *Chelidonium laciniatum* Mill. und Milch. Diese Vorversuche zeigten, daß die Verteilungskurven sehr verschieden sein können. Der *Chelidonium*-Milchsaff gab eine steile Kurve, d. h. er besteht aus Teilchen annähernd gleicher Größe, Milch dagegen eine flache, die Teilchen der verschiedensten Größe anzeigt. Es müßte der Mühe wert sein, andere Pflanzensäfte so zu untersuchen, z. B. Kautschuk-Latex.

Die Bewegungen der Teilchen direkt zu messen ist natürlich eine sehr langwierige Arbeit. Wir haben einige Versuche gemacht, im Ultramikroskop zu photographieren und die Länge der Linien auf der Platte für eine genügende Anzahl von Teilchen

zu messen, aber technische Schwierigkeiten lassen dieses Verfahren wenig aussichtsreich erscheinen.

Ein verhältnismäßig einfacher Weg zur Bestimmung der Verteilungsfunktion besteht darin, ein Sol eine bestimmte Zeit bei konstanter Temperatur stehen zu lassen und dann die Konzentration in verschiedener Höhe zu messen. (180) (Fig. 58.) Fig. 63 mag eine Säule eines solchen Sols darstellen. Betrachten wir nach einer Zeit  $t$  zwei Querschnitte in der Entfernung  $x$  und  $x + dx$  von der Flüssigkeitsoberfläche, so haben alle Teilchen mit einem Radius größer als  $r + dr$  den Querschnitt  $x + dx$  schon durchfallen, während alle Teilchen mit einem Radius kleiner als  $r$  noch oberhalb des Querschnittes  $x$  schweben. Jeder Fallhöhe  $x$  entspricht also ein Radius  $r$ .

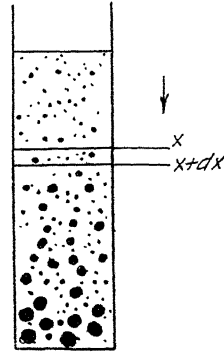


Fig. 58.

Ein  
sedimentierendes  
Sol mit Teil-  
chen verschiedener  
Größe.

Messen wir nun die Konzentration  $c$  in verschiedenen Schichten, so können wir eine Kurve zeichnen, die  $c$  als Funktion von  $x$  gibt.  $r$  als Funktion von  $x$  ist durch das Stokesche Gesetz gegeben. Wir können also auch den Differentialquotienten  $\frac{dc}{dr}$  bilden, der unsere gesuchte Verteilungsfunktion ist. Mathematisch:

$$\frac{dc}{dr} = \frac{\frac{dc}{dx}}{\frac{dr}{dx}}$$

$$\text{nun ist } \frac{dr}{dx} = \frac{A}{2\sqrt{x}} \quad \text{wenn } r^2 = A^2x$$

daher

$$\frac{dc}{dr} = \frac{dc}{dx} \cdot \frac{2\sqrt{x}}{A} = \frac{dc}{dr} \cdot \frac{2\sqrt{x}}{\sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{(e_p - e_d)gt}}}$$

Die Schwierigkeit ist, die Änderung der Konzentration mit der Höhe zu messen. Ein verhältnismäßig einfaches Verfahren

das ohne Störung des Gleichgewichts durchführbar ist, ist die Messung der Lichtabsorption. Ihre Konstante  $k$  ist bei der Konzentration  $c$  gleich  $k_1 \cdot c$ , wo  $k_1$  die Lichtabsorptionskonstante bei der Einheitskonzentration ist. Ändert sich, wie oft der Fall, die Lichtabsorption mit dem Radius, so ist das in der Rechnung zu berücksichtigen. *Rinde* und der Verfasser haben so in grobkörnigen Goldsolen die Verteilung der Teilchengrößen bestimmt. Die Absorption von Röntgenstrahlen passender Wellenlänge wäre in solchen Fällen ein sehr gutes Mittel der Konzentrationsbestimmung. Für Gold könnte man ohne große Schwierigkeit eine solche Wellenlänge finden, aber bei anderen Suspensionen würde man auf Schwierigkeiten stoßen.

In feinkörnigen Goldsolen ist die Größenverteilung der Teilchen mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmt worden (*Rinde* und der Verfasser, 178a). Wenn  $c_t$  die Konzentration zur Zeit  $t$  ist, und  $x$  die Entfernung von Meniskus, so gewinnen wir zunächst das Verhältnis  $\frac{dc_t}{dx} : \frac{dr}{dx}$ , aus dem sich die Größenverteilung zur

Zeit  $t$  berechnen läßt. Die Verteilung zur Zeit  $t_0$  findet man daraus auf folgende Weise:

Ein Sol mit gleichmäßig großen Teilchen werde zentrifugiert; wir betrachten einen Sektor vom Winkel  $\vartheta$  einer Scheibe von der Dicke  $k$  (Fig. 59). Die zur Zeit 0 in dem kleinen Volumen  $A_1$  enthaltenen Teilchen werden sich zur Zeit  $t$  über das Volumen  $A_2$  zerstreut haben. Zwei ursprünglich in der Entfernung  $dx$  voneinander gelegene Teilchen sind zur Zeit  $t$

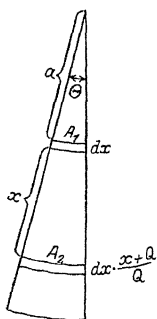


Fig. 59.  
Zentrifugieren  
eines Sols im  
sektorförmigen  
Gefäß.

$dx \cdot \frac{x+a}{a}$  voneinander entfernt. Ist  $n$  die Teilchenzahl im ccm zur Zeit 0 und sind  $dc$  und  $dc_t$  die Konzentrationen im Volumen  $A_1$  bzw.  $A_2$ , so haben wir:

$$dc = \frac{n}{\pi \cdot a \cdot \frac{\vartheta}{180} \cdot k \cdot dx} \quad . \quad dc_t = \frac{n}{\pi (a+x) \frac{\vartheta}{180} \cdot k (a+x) dx}$$

daher

$$dc = dc_t \left( \frac{x+a}{a} \right)^2.$$



Die Konzentration jeder Größenklasse in der Verteilungskurve ist daher mit dem Faktor  $\left(\frac{x+a}{a}\right)^2$  zu multiplizieren, wo

$a$  die Entfernung zwischen Solmeniskus und Drehungsachse ist und  $x$  die Entfernung zwischen Meniskus und der Grenzfläche für die betreffende Größenklasse. Aus der letzten Gleichung läßt sich ableiten:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln V c/c_t}{2(\rho_d - \rho_p) \omega^2 t}},$$

wo, wie früher,  $\eta$  die Viskosität,  $\rho$  die Dichte und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit bedeuten. Diese Formel gibt uns eine neue Methode an die Hand, die Teilchengröße in isodispersen Solen zu bestimmen, nämlich aus der Konzentrationsabnahme während des Zentrifugierens. Der Verfasser und Rinde haben solche Messungen ausgeführt und Resultate erhalten, die mit denen übereinstimmen, die aus der Geschwindigkeit der Grenzschichtverschiebung abgeleitet sind. (Tab. 28b.)

Bei sehr kleinen Teilchen muß der Einfluß der Diffusion auf das Konzentrationsgefälle berücksichtigt werden. Wenn das Sol einigermaßen isodispers ist, so genügt es, die Gewichtsprozentage einiger weniger Größenklassen zu bestimmen, in einem Sol z. B. mit dem mittleren Teilchenradius  $3,5 \mu\mu$  das Gewicht der Klassen vom Radius  $1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0 - 4,5 - 5,0 \mu\mu$ . Die Diffusionskurven für diese Teilchen werden nach der Gleichung S. 129 berechnet. Die Lage der Grenzebene jeder Klasse nach einer gewissen Zeit, z. B. nach 2 Stunden zentrifugieren, wird nach der abgeänderten *Stokes*schen Formel berechnet (S. 131). Diese Grenzebenen sind die Nullebenen für die Diffusionskurven (vgl. Fig. 55). So erhalten wir theoretisch für jede Entfernung  $x$  vom Meniskus den Beitrag  $c_{l,x}$ , den jede Größenklasse zur Gesamtkonzentration  $c_x$  liefert. Diese Beitrags-Ausdrücke müssen mit dem Faktor  $\left(\frac{a}{a+x}\right)^2$ , ferner mit dem Faktor  $f_1$ , der das Verhältnis zwischen der Masse der betreffenden Größenklasse und der Gesamtmasse der dispersen Phase ausdrückt. Es folgt:

$$c_x = \sum_I^k f_I \cdot c_{Ix} \cdot \left( \frac{a}{x + a} \right)^2$$

Wenn  $k$  Größenklassen gewählt werden, so sind  $k$  Beobachtungen erforderlich, um die Unbekannten  $f_I, f_{II}, \dots, f_x$  zu bestimmen. Das erhaltene System von Gleichungen kann zweckmäßig mit Hilfe von Determinanten gelöst werden, wenn die Zahl der Unbekannten, d. h. die Zahl der Größenklassen, niedrig ist. Wenn diese Zahl groß ist, muß mit sukzessiver Annäherung gearbeitet werden.

Als Beispiel dieser Ultrazentrifugen-Methode seien einige Daten aus einer Untersuchung eines Goldsols, mittlerer Teilchenradius  $11,6 \mu\mu$ , angeführt. 12 Aufnahmen, in Intervallen von je 5 Minuten, wurden gemacht, während das Sol mit 5700 Umdrehungen je Minute zentrifugiert wurde. Auf einer anderen Platte wurde eine Reihe von Aufnahmen desselben Sols in wechselnder Verdünnung, unmittelbar nach Einrückung der Zentrifuge, gemacht. Auf beide Platten wurde dieselbe photometrische Skala aufgedruckt. (Fig. 60, Tafel II.) Die Bilder

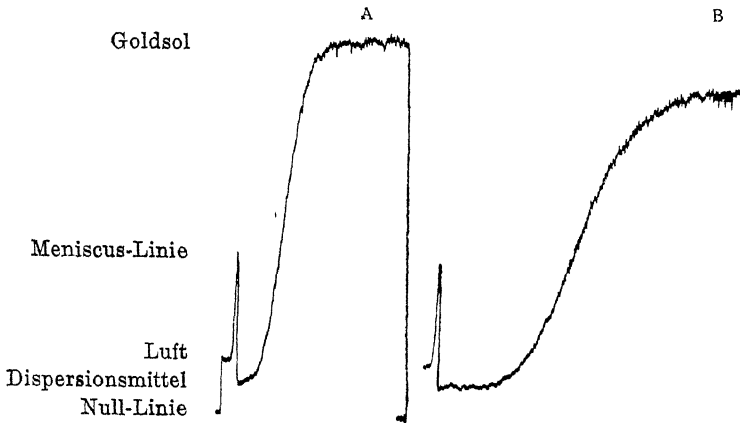


Fig. 61.

Mikrophotometrische Registrierungen der  
2. und 5. Aufnahme Fig. 60.

des Sols und die aufgedruckten Skalen wurden dann mit einem selbstaufzeichnenden *Siegbahnschen* Mikrophotometer ausge-

messen. Fig. 61 gibt zwei solche Ausmessungen wieder, A ist die zweite und B die fünfte Aufnahme der Fig. 60. Aus diesen mikrophotometrischen Ausmessungen sind die Kurven abzuleiten, die die Beziehung zwischen Solkonzentration und Entfernung

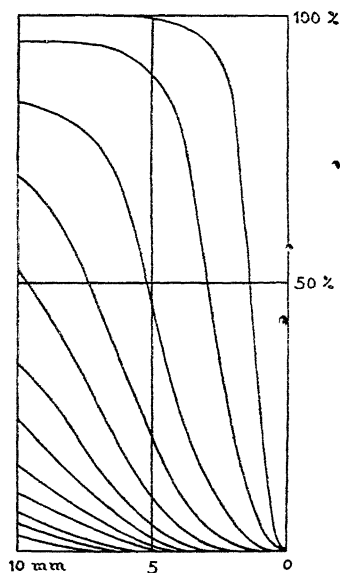


Fig. 62.

Konzentrationskurven eines Goldsols in der Ultrazentrifuge.

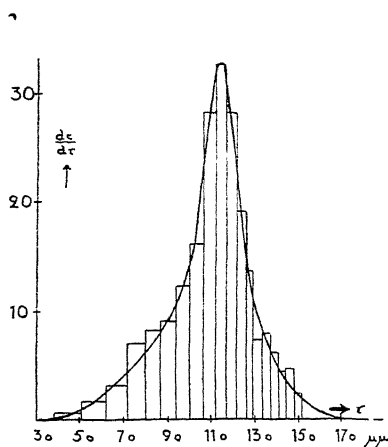


Fig. 63.

Häufigkeitskurve der Teilchengröße eines Goldsols.

vom Meniskus bzw. von der Drehungsachse wiedergeben. Fig. 62 zeigt diese Konzentrationskurven für das fragliche Sol; die daraus berechnete Verteilungskurve zeigt Fig. 63.

Als Beispiel der zweiten Methode bringt Tabelle 28a einige Daten von der Untersuchung eines feinkörnigeren Goldsols.

Statt den Gang der Konzentration nach der Tiefe zu verfolgen, kann man auch die sedimentierte Menge auf einer bestimmten Oberfläche bestimmen, oder die Gewichtszunahme des Sediments mit der Zeit. *Odén* hat auf dieses Prinzip eine sehr sinnreiche Methode gegründet. (181) Er ließ eine Wagschale in das disperse System tauchen und selbsttätig ihre Gewichtszunahme aufzeichnen. Er zeigte, daß die Verteilungskurve aus diesen Aufzeichnungen abgeleitet werden kann.

Die Gesamtmasse  $P$  des Sediments, das nach einer bestimmten Zeit auf der Schale ruht, kann in zwei Teile geteilt werden. Der eine Teil  $S$  besteht aus den Größenklassen, die sich schon vollständig bis zu dieser Tiefe abgesetzt haben; der andere Teil besteht aus kleineren Teilchen. Für jede der letzteren Größenklassen ist die Absitzgeschwindigkeit konstant, und für alle zusammen gleich  $\frac{dP}{dt}$ . Nach der Zeit  $t$  ist der zweite Teil daher

gleich  $t \frac{dP}{dt}$ , und wir erhalten

$$P = S + t \frac{dP}{dt}.$$

Diese Gleichung sagt einfach, daß das Sediment aus zwei Teilen besteht, aus den vollständig und aus den unvollständig abgesetzten Größenklassen. Die Ableitung gibt

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dS}{dt} + t \frac{d^2P}{dt^2} + \frac{dP}{dt}$$

oder

$$\frac{dS}{dt} = -t \frac{d^2P}{dt^2}$$

Diese Gleichung nun erlaubt uns die Verteilungskurve zu berechnen. Wir suchen zwar nicht  $dS/dt$ , sondern  $dS/dr$ . Es ist aber

$$\frac{dS}{dr} = \frac{\frac{dS}{dt}}{\frac{dr}{dt}}$$

und das  $\frac{dr}{dt}$  kann aus der *Stokes'schen* Formel  $r^2 = \frac{C^2}{t}$  berechnet werden. Das gibt

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r}{2t}$$

und

$$\frac{dS}{dr} = - \frac{2t^2}{r} \cdot \frac{d^2P}{dt^2}$$

Tabelle 28a.

Verteilung der Teilchengrößen in einem Goldsol, berechnet nach einem während des Zentrifugierens aufgenommenen Photogramm des Sols.

$$t = 7200 \text{ sec}$$

$$\omega = 190 \pi$$

$$T = 289$$

Teilchenradius in $\mu\mu$	Masse der Teilchen in Prozenten der gesamten Masse
1,5	0,7
2,0	0,8
2,5	4,5
3,0	20,7
3,5	35,2
4,0	34,4
4,5	0,0
5,0	0,0

Tabelle 28b enthält die Bestimmungsdaten für die Teilchengröße eines feinkörnigen Goldsols, nach *Faraday* durch Reduktion von Goldchlorid mit Phosphor bereitet.

Tabelle 28b.

Bestimmung der Teilchengröße in einem Goldsol mittels der Ultrazentrifuge.

Zeit des Zentrifugierens in sec	Entfernung zwischen Drehungsachse und Wendepunkt der Konzen- trationskurve in cm	Konzentration in % des ursprünglichen Sols	Teilchenradius in $\mu\mu$ berechnet aus		Zsigmondys Keim-Methode
			$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho_p - \rho_d)\omega^2(t_2 - t_1)}}$	$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \sqrt{\frac{c}{c_t}}}{2(\rho_p - \rho_d)\omega^2 t}}$	
3600	3,70	100	—	—	
5400	3,78	—	2,0	—	
7200	3,87	75	2,1	2,4	
9000	3,96	68	2,1	2,6	
9900	4,00	59	1,9	2,9	
Mittel = 2,0				2,6	2,5

Das heißt, die Verteilungsfunktion  $\frac{dS}{dr}$  ist gleich der zweiten Ableitung des Gewichts nach der Zeit, multipliziert mit  $-\frac{2t^2}{r}$  wobei die zusammengehörigen Werte von  $r$  und  $t$  der *Stokesschen*

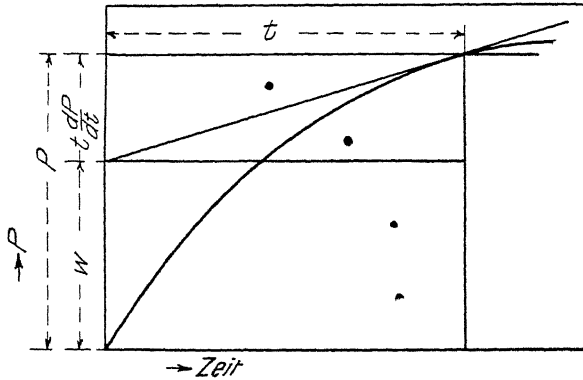


Fig. 64.  
Ableitung der Verteilungsfunktion aus der Sedimentationskurve.

Formel entnommen werden. Was man mißt, ist die Beziehung zwischen  $P$  und  $t$ ; aus der  $P, t$ -Kurve leitet man die  $\frac{dP}{dt}, t$ -Kurve und daraus die  $\frac{d^2P}{dt^2}, t$ -Kurve ab. Sehr viel einfacher ist ein graphisches Verfahren (Fig. 64). Der Abschnitt  $w$ , den die Tangente auf der  $P$ -Achse abschneidet, ist gleich  $P - t \frac{dP}{dt}$ . Daher ist

$$\frac{dw}{dt} = -t \frac{d^2P}{dt^2}$$

wir haben aber gefunden

$$\frac{dS}{dt} = -t \frac{d^2P}{dt^2}$$

daher

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dS}{dt}$$

Wir können also die  $dS$  finden, indem wir in Punkten, die gleichen Zeitabständen entsprechen, Tangenten an die  $P, t$ -Kurve legen und die Differenzen der Abschnitte auf der Ordinatenachse

abmessen. Die diesen Differenzen  $dS$  entsprechenden  $dr$ -Werte werden aus der *Stokesschen* Formel berechnet.

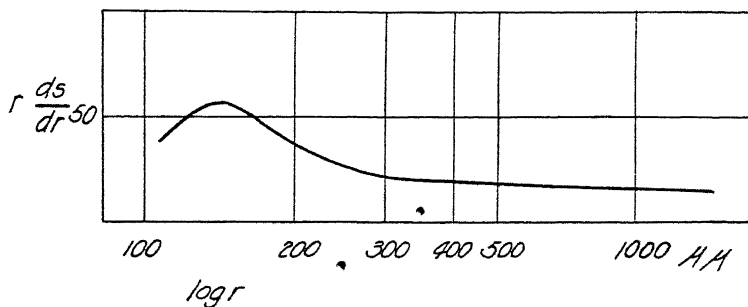


Fig. 65.

Größenverteilung in einer Quecksilberemulsion als Funktion der Größe.

*Odén* hat diese Methode mit großem Erfolg angewendet, um die Verteilung der Teilchengrößen in verschiedenen grobkörnigen Solen, wie Ton, gefälltem Bariumsulfat u. a. m. zu bestimmen.

*Nordlund* hat die

Verteilungskurven von Quecksilberemulsionen gemessen; Fig. 65 ist eine von seinen Kurven mit einer Funktion der Masse als Ordinate und  $\log r$  als Abszisse, Fig. 66 gibt dieselbe Messungsreihe wieder, mit einer Funktion der Teilchenzahl als Ordinate und  $r$  als Abszisse.

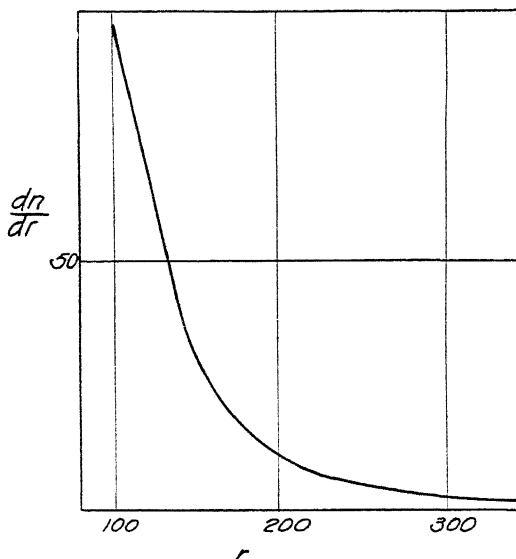


Fig. 66.

Größenverteilung in einer Quecksilberemulsion als Funktion der Teilchenzahl.

*Odéns* Apparat war ursprünglich zur Untersuchung von

Tonen und ähnlichen niedrig dispersen Systemen konstruiert und verlangte eine große Masse an Teilchen, etwa 1 g. *Börjeson*

wog das Sediment von Hand und konnte so das Verfahren auf kleinere Mengen übertragen; er arbeitete mit 0,1—0,2 g der dispersen Phase. Es ist aber wünschenswert, noch weiter herunter, sagen wir bis auf 0,02 g, gehen zu können und dabei die Sedimentation dieser kleinen Mengen selbsttätig aufgezeichnet zu erhalten.

Rinde und der Verfasser (180) haben *Odéns* Apparat abgeändert. Das Prinzip war, die Gleichgewichtsstörung der Wage automatisch zu kompensieren, durch eine Spule, die auf ein am Wagearm hängendes Eisenrohr einwirkte, während der die Spule durchfließende Strom von einem selbstregistrierenden Milliampere-

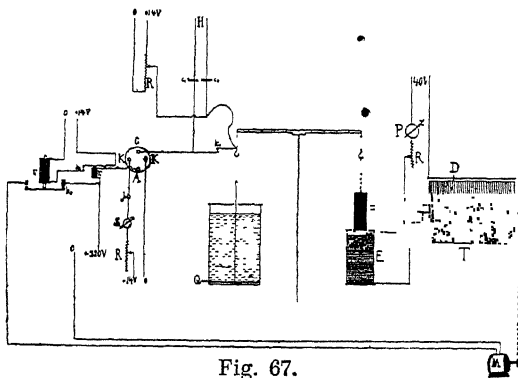


Fig. 67.  
Selbsttätige Aufzeichnung der Sedimentation.

kann. Das Gefäß steht in einem Dewargefäß. Am anderen Wagebalken hängt das Eisenrohr B, dessen Ende in die Spule E hineinragt. Diese ist verbunden mit dem Regulierwiderstand R, der meter aufgezeichnet wurde. Wir erhielten so ein Diagramm, das die Änderung des Kompensationsstromes mit der Zeit wiedergab und sich leicht zu der Kurve der Gewichtsänderung mit der Zeit umformen ließ.

Fig. 67 ist die Gerippskizze und Fig. 68 eine Photographie des Apparates. Die Teilchen setzen sich auf einer Platte Q ab, die aus Quarz oder wenig angreifbarem Glas besteht, mit einem dünnen Glas- oder Quarzfaden an dem Wagebalken befestigt ist und die in das Sol eintaucht. Dieses befindet sich in einem Gefäß aus Quarz oder wenig angreifbarem Glas. Anderes Glas soll nicht verwandt werden, weil sonst Koagulation eintreten kann. Das Gefäß steht in einem Dewargefäß. Am anderen Wage-



balken hängt das Eisenrohr B, dessen Ende in die Spule E hineinragt. Diese ist verbunden mit dem Regulierwiderstand R, dem selbstregistrierenden Präzisions-Milliamperemeter P, einer Akkumulatorenbatterie von 40 Volt und dem Trommelwiderstand T. Bei Beginn des Versuches wird der Widerstand R so eingestellt, daß Gleichgewicht besteht. Sobald sich Sediment auf der Platte absetzt, sinkt sie und schließt den Kontakt  $k_1$  zwischen einer Platinspitze und -scheibe, und durch ein sehr empfindliches Relaisystem wird der Motor M betätigt, der die Trommel T



Fig. 68.

Selbsttätige Aufzeichnung der Sedimentation.

dreht. Dadurch wird der Schleifkontakt D verschoben, etwas Widerstand wird ausgeschaltet und das Gleichgewicht wieder hergestellt. Die größte Schwierigkeit bei der Konstruktion des Apparats war, den Kontakt  $k_1$  zum befriedigenden Funktionieren zu bringen. Der Widerstand eines solchen Kontaktes gegen Gleichstrom ist von dem Drucke abhängig, der auf ihr ruht. Um diese Störung auszuschalten, legten wir eine hochfrequente

Wechselspannung von etwa 20 Volt zwischen Spitze und Scheibe. Wir erzeugten dieses Potential mittels eines Audion-Generators von der Wechselzahl 600, und schirmten den Gleichstrom des Kontakts durch zwei Kondensatoren  $c_1$  und  $c_2$  vom Generator ab. Wenn der Kontakt  $k_1$  sich schließt, betätigt das Audion-relais AKGK das elektromagnetische Relais  $r_1$ , dieses betätigt das zweite elektromagnetische Relais  $r_2$  und dieses den Motor. So ist es gelungen, den Kompensations-Mechanismus zum auto-

matischen Funktionieren zu bringen, ohne die Empfindlichkeit der Wage zu beeinträchtigen.

Fig. 69 gibt nach den Messungen von Rinde die Verteilungskurven eines Goldsols wieder. Die gestrichelte Kurve ist 8 Tage vor der ausgezogenen aufgenommen, beide an demselben Sol. Im ganzen stimmen sie gut miteinander überein, doch sind Anzeichen für ein Wachsen der Teilchen erkennbar. Das erste

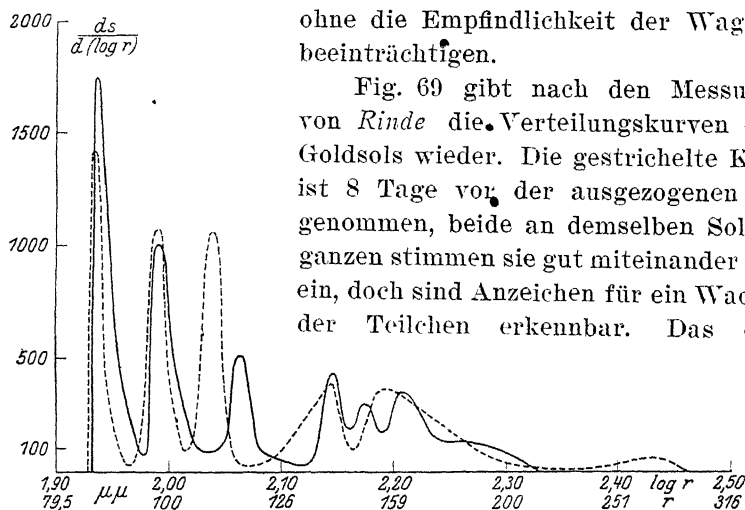


Fig. 69.

Häufigkeitskurve der Teilchengrößen eines grobkörnigen Goldsols.

Maximum bezeichnet wahrscheinlich einfache Teilchen, das zweite und dritte doppelte und dreifache, die durch Zusammenflockung entstanden sind.

Methoden, die sich auf Messung des osmotischen Drucks, der Diffusion, des Sedimentationsgleichgewichtes und Brownsche Bewegungen gründen. Andere Methoden zur Bestimmung der Größe, und in manchen Fällen der Größenverteilung der Teilchen, gründen sich auf die Brownsche Bewegung und die damit zusammenhängenden Erscheinungen.

Aus Messungen des osmotischen Druckes

$$P = \frac{RT}{N} \cdot n$$

finden wir die Teilchenzahl  $n$  im ccm, und wenn die Konzentration bekannt ist, so lassen sich, mit Hilfe von Annahmen über Dichte und Gestalt, die linearen Abmessungen der Teilchen berechnen.

In gewöhnlichen kolloiden Lösungen ist der Bruch  $\frac{n}{N}$  sehr klein und der osmotische Druck daher außerordentlich niedrig. Wenn man versuchen wollte, ihn mit Hilfe einer Membran zu messen, könnten schwere Fehler durch die Anwesenheit von Kristalloiden entstehen. In manchen Fällen ist die benutzte Membran vielleicht etwas semipermeabel für Kristalloide, und in anderen Fällen kann sich ein *Donnansches* Gleichgewicht einstellen.

Ein von *Sørensen* konstruiertes Osmometer für kolloide Lösungen ist in Fig. 70 wiedergegeben. (182) Es war im Besonderen für Proteine bestimmt. Der osmotische Druck wird durch Luftdruck kompensiert, der durch eine Wassersäule eingestellt wird. Als Membran diente Kollodium. (183, 184)

Auch Messungen der Diffusion sind zur Bestimmung der Teilchengröße herangezogen worden. Die Diffusionskonstante ist gleich

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

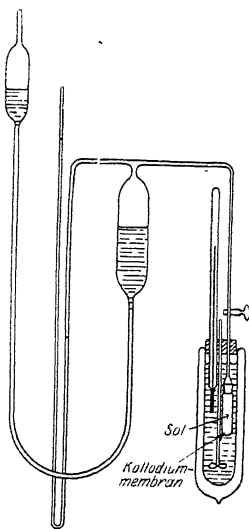


Fig. 70.

Osmometer nach *Sørensen*.

wo  $r$  der Radius des kugelförmigen Teilchens ist. Wo es unmöglich ist, die Teilchen im Ultramikroskop zu zählen, ist diese Methode von hohem Werte, besonders bei Proteinen. (185, 186) Einige Bestimmungen sind gemacht worden, und manche Aufklärung ist noch von dieser Methode zu hoffen. (187) Die übliche Ausführung besteht aus einer Diffusionssäule, zu unterst eine Schicht Lösung, darüber 3 Schichten Lösungsmittel, Bestimmung der Konzentration in jeder Schicht nach einer gewissen Zeit, daraus Berechnung der Diffusionskonstante (S. 86). So erhält man natürlich nur einen mittleren Wert für die Teilchengröße. Wenn die Teilchen ungleich sind, sollten allerdings die Werte

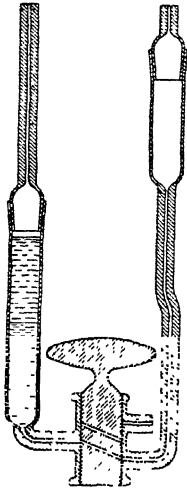


Fig. 71.  
Diffusionsgefäß  
für Proteine.

aus den verschiedenen Schichten etwas verschieden sein. Es erscheint möglich, auch die Verteilungskurve aus Diffusionsmessungen abzuleiten; sowohl der Fall einer dünnen Schicht Lösung unter einer hohen Säule Lösungsmittel wie der Fall einer hohen Schicht Lösung unter einer hohen Säule Lösungsmittel lassen sich theoretisch behandeln. Entsprechende Versuche sind im Laboratorium des Verfassers im Gange.

Fig. 71 zeigt die Diffusionszelle, die zu diesen Versuchen diente, und Fig. 72 erläutert die Art, wie durch eine besondere, der *Juhusschen* Aufhängung nachgebildete Lagerung Erschütterungen vermieden wurden. Der Rahmen A, der die Diffusionszelle trägt, hängt in drei Punkten an Spiralfedern B und dicken Gummiplatten C, die auf drei Eisensäulen D ruhen. Die Aufhängungspunkte liegen in der wagerechten Ebene, die durch den Schwerpunkt des Systems geht. Die Gegengewichte F gestatten,

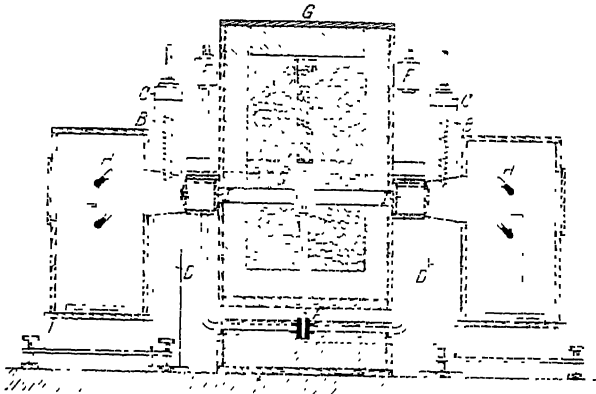


Fig. 72.  
Apparatur für das Studium der Diffusion der Proteine  
mittels der Fluoreszenzphotographie.

den Schwerpunkt zu verlegen und ihn in die Grenzfläche zwischen Lösung und Lösungsmittel zu bringen, wodurch die Erschütte-

rungen der diffundierenden Flüssigkeit auf ein Minimum gebracht werden. Die Zelle befindet sich in einem Thermostaten G. Die diffundierende Lösung kann von hinten und von beiden Seiten beleuchtet werden, und Aufnahmen der diffundierenden Säule werden von Zeit zu Zeit gemacht. Die Kamera hat eine Linse von beträchtlicher Brennweite (61 cm), um Parallaxe zu vermeiden. Bei der Untersuchung von Proteinen stammt das Licht aus zwei Quecksilber-Quarzlampen H, und besondere Glasfilter J, die nur die Linie 366  $\mu\mu$  durchlassen, sind zwischen Lampe und Zelle geschaltet. Das Protein fluoresziert in dem starken ultravioletten Licht. Die Beziehung zwischen Intensität der Fluoreszenz und der Proteinkonzentration wird durch besondere Messungen bestimmt. Aus Aufnahmen der fluoreszierenden Diffusionssäule, die mikrophotometrisch ausgemessen werden, lassen sich dann die Konzentrationsänderungen in den verschiedenen Schichten der Säule ableiten. In Fällen, wo die Fluoreszenz zu schwach ist, kann man sich der starken Absorption bedienen, die manche Proteine, sowie viele andere Kolloide im kurzwelligen Ultraviolett ( $\lambda = 280 - 230 \mu\mu$ ) besitzen, um photographische Aufnahmen im durchfallenden Lichte zu machen. Alle Glasteile müssen dabei durch solche aus Quarz ersetzt werden. Als Lichtfilter benutzt man eine Doppelkuvette aus Quarz mit 8 cm Schichtdicke von Chlorgas und ebensoviel von Bromgas.

Das Sedimentationsgleichgewicht kann natürlich zur Bestimmung der Teilchengröße benutzt werden. Das Verhältnis der Konzentrationen in verschiedener Höhe ist im Gleichgewicht eine Exponentialfunktion der Höhe. Wir hatten (vgl. S. 88)

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{N}{RT} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) g (x_2 - x_1)}.$$

*Westgren* (188) hat versucht, die Verteilungskurve von Goldsolen mittels dieser Gleichung zu bestimmen. Die unmittelbar an dem polydispersen Sol angestellten Messungen brachten keine brauchbaren Resultate. *Westgren* bediente sich daher eines Kunstgriffes, um das Sol vorher in nahezu homodisperse Teile zu zerlegen und an diesen einzelnen Teilen dann die Messungen auszuführen. Er zentrifugierte das Sol zunächst in einer engen Kammer, bis alle Teilchen am Boden gesammelt waren, stellte die Kammer dann auf den Kopf und ließ die Teilchen herab-

sinken. Da sie sich anfänglich alle in einer Schicht befinden, bewirkt die verschiedene Fallgeschwindigkeit eine fast vollständige Trennung der verschiedenen Größen (Fig. 73A). Im geeigneten

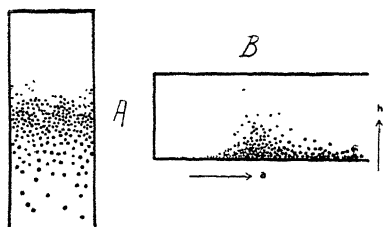


Fig. 73.

Westgrens' Messung der Größenverteilung in einem Goldsol.

Augenblick wird das Rohr um 90° gedreht und bleibt nun in Ruhe bis zur Erreichung des Sedimentationsgleichgewichts (Fig. 73 B). Dann werden die Konzentrationen in verschiedener Höhe und in verschiedener Entfernung vom Ende des Rohres gemessen und eine Kurvenschar gewonnen, aus der sich schließlich die Verteilungsfunktion berechnen läßt. Die Zahlen werden nicht sehr genau, weil während der Messungen die Diffusion schon wieder einsetzt und die verschieden großen Teilchen durcheinander mischt.

Die Messung der mittleren Teilchenverschiebung bei der Brownschen Bewegung

$$\overline{(x_2 - x_1)^2} = 2 D t$$

ist auch ein Mittel, die Größe zu bestimmen. Bei einigen Untersuchungen über die Ladung in Gas schwebender Teilchen — Untersuchungen, die die Bestimmung der elektrischen Elementarladung zum Ziele hatten — ist die Teilchengröße tatsächlich mittels der Brownschen Bewegungen gemessen worden. Die Formel kann auch zur Bestimmung von Verteilungskurven benutzt werden. Einige vorläufige Versuche haben die Ausführbarkeit solcher Messungen zwar bewiesen, aber eine zuverlässige Statistik würde eine so große Zahl von Einzelmessungen erfordern, daß die Methode nicht näher verfolgt worden ist. (171)

Ultrafiltration. Die Ultrafiltration ist ebenfalls herangezogen worden, um Teilchengrößen zu bestimmen, aber mit sehr unsicheren Resultaten. Bechhold zeigte, daß sich die Porengröße variieren läßt, wenn man die Konzentration der zur Herstellung der Filter dienenden Gele ändert. (189) Gewöhnliches Filtrierpapier hat Poren von etwa 3  $\mu$ , gehärtete Filter 1,5  $\mu$ , Porzellan 0,16  $\mu$ . Durch solche Filter gehen Kolloide natür-

lich durch. Wird das Filtrierpapier mit Kollodium oder Gelatine getränkt, so kann man, je nach Konzentration der Lösungen, Filter von verschiedener Porengröße darstellen. *Bechhold* fand, daß die Durchlässigkeit dieser Filter für verschiedene Kolloide recht gut mit der Reihenfolge übereinstimmt, in die sie sich nach der Teilchengröße ordnen. Er versuchte auf verschiedenen Wegen, die absolute Größe der Poren zu messen und kam wenigstens zu einer Vorstellung von der Größenordnung. Eine Methode war, Luft durch das Filter zu drücken und den kritischen Druck zu bestimmen, bei dem Blasen durchzugehen beginnen. Wenn das Filter als ein Netzwerk von Kapillaren vom Durchmesser  $d$  betrachtet wird, so gilt:

$$d = \frac{4 \sigma}{p \times 1,023 \cdot 10^5},$$

wo  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $p$  der erwähnte kritische Druck in Atmosphären ist. Wenn die Oberflächenspannung bekannt ist und der Druck gemessen wird, kann der Durchmesser der Poren berechnet werden. Die folgenden Zahlen zeigen, daß ziemlich hohe Drucke angelegt werden müssen, wenn die Poren von der Größenordnung kolloider Teilchen sind.

1 Atm.	300 $\mu\mu$
10 „	30 „
100 „	3 „

*Bechhold* versuchte weiter, die Porengröße aus der Wassermenge zu berechnen, die durch das Filter läuft, auf Grund der Formel von *Poiseuille*, für die Strömung in engen Röhren. Die erhaltenen Werte stimmten mit den nach der anderen Methode erhaltenen nicht besonders gut überein, waren aber von derselben Größenordnung.

Die Bestimmung der Teilchengröße aus der Porenweite der Filter führt zu Resultaten, die im allgemeinen nicht mit denen übereinstimmen, die nach anderen, zuverlässigeren Methoden gewonnen werden. Bei der Ultrafiltration spielen viele Umstände hinein, die den Durchgang der Teilchen durch das Filter beeinflussen. Adsorption hält Teilchen zurück, die kleiner als die Poren sind, in anderen Fällen können sich die Teilchen deformieren und durch Poren hindurchgehen, die ihnen eigentlich zu eng sind.

**Analyse durch Röntgenstrahlen.** Die optische Methode, die vielleicht die tiefsten Einblicke in die Struktur der Teilchen und die besten Angaben über ihre Größe liefern wird, ist die Analyse durch Röntgenstrahlen; bis jetzt ist sie noch nicht im einzelnen ausgearbeitet. (190) Bekanntlich wird ein schmales Bündel homogener Röntgenstrahlen von einer Kristallfläche dann zurückgeworfen, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2 d \sin \varphi$$

wo  $\lambda$  die Wellenlänge ist,  $n$  eine ganze Zahl,  $d$  der Abstand zweier Ebenen der dichtesten Atompackung im Kristall und  $\varphi$  der Winkel zwischen Strahl und diesen Ebenen. Wenn der Kristall um den Strahl als Achse gedreht wird, so beschreibt der reflektierte Strahl eine Kegelfläche mit der Spitze in den Punkt, in dem er den Kristall trifft. Wird der Kristall um alle beliebigen Achsen gedreht, so entsteht eine Schar von Kegeln mit gemeinsamer Spitze und gemeinsamer Achse, die sich von den verschiedenen reflektierenden Ebenen im Kristall herleiten. *Debye* und *Hull* verwandten statt eines rotierenden Einzelkristalls eine Menge feinen Kristallpulvers an. In einer solchen Menge sind Kristalle in allen möglichen Orientierungen zum auffallenden Strahl enthalten.

Die *Debye-Hullsche* Methode wird bei Kolloiden wie folgt ausgeführt: Ein Bündel homogener Röntgenstrahlen tritt durch einen schmalen, in einem Kollodiumrohr eingeschlossenen Zylinder des Kolloids. Die reflektierten Strahlen werden auf einem Film aufgenommen, der gewöhnlich in Zylinderform das Rohr umgibt. Die Ausmessung des Photogramms ergibt den Winkel  $\varphi$  und hieraus und aus der Wellenlänge der Strahlen werden die Entfernungen zwischen den reflektierenden Ebenen des Kristalls berechnet. Versuche von *Scherrer* und von *Björnståhl* haben ergeben, daß die Teilchen der meisten Sole kristalliner Natur sind und dasselbe Gitter wie die makroskopischen Kristalle haben.

Goldteilchen bis zu  $1,9 \mu\mu$  herunter geben dasselbe Röntgen-Diagramm wie massiver Golddraht. Indessen beginnen sich bei diesen Dimensionen der Teilchen Unterschiede zu zeigen: die Linien des Diagramms werden breiter als sie bei massivem Golde sind. *Scherrer* hat gezeigt, daß die Größe der Teilchen aus der Breite  $B$  der Linien berechnet werden kann, die gleich der Entfernung zwischen zwei Punkten zu beiden Seiten der maximalen



Schwärzung gesetzt ist, an denen die Intensität auf die Hälfte gesunken ist: Nach *Scherrer* gilt für ein kubisches Gitter

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{a} \cdot \frac{1}{\cos \varphi},$$

wo  $a$  die Kantenlänge der würfelförmig gedachten Teilchen ist. Ein sehr feinkörniges, von *Zsigmondy* dargestelltes und von *Scherrer* gemessenes Goldsol gab den Wert  $1,86 \mu\mu$ , die Bestimmung des osmotischen Druckes hatte  $1,6 \mu\mu$  gegeben. Wahrscheinlich wird sich diese Methode noch zu großer Brauchbarkeit ausbilden lassen. Die experimentellen Schwierigkeiten bestehen hauptsächlich darin, daß eine ziemlich hohe Konzentration der dispersen Phase nötig ist, und daß die Sole unter dem Einfluß der starken Röntgenung rasch ausflocken. Um das zu vermeiden, hat *Björnstahl* das Sol in einem feinen Strahl durch die Mitte der Röntgenkamera strömen lassen.

Lichtabsorption und Tyndalleffekt. Größe und Gefüge der Teilchen können auch durch Messungen der Lichtabsorption und -streuung studiert werden. Einfache Beziehungen bestehen zwar nicht, aber gewisse empirische Beziehungen lassen sich experimentell feststellen und unter bestimmten Bedingungen läßt sich die Teilchengröße daraus ableiten. (191, 192)

Die Lichtabsorption wird wie gewöhnlich gemessen. Wenn ein Strahlenbündel durch eine Schicht eines Soles von der Dicke  $d$  streicht, so gilt

$$J = J_0 e^{-k \cdot d}$$

wo  $J$  die Intensität beim Eintritt,  $J_0$  beim Austritt aus dem Sol ist und  $k$  die Absorptionskonstante.  $k$  hängt von der Konzentration ab und zwar ist sie, nach dem *Beerschen* Gesetz, das für Kolloide wirklich gilt, ihr proportional:

$$k = k_1 c$$

wo  $k_1$  die Lichtabsorptionskonstante für die Einheitskonzentration und  $c$  die Konzentration ist.  $k$  kann mit jedem geeigneten Spektrophotometer gemessen werden, z. B. mit dem König-Martens-Grünbaum-Instrument. Die Intensität zweier Lichtbündel wird verglichen, von denen das eine das Sol, das andere eine gleiche Schicht reinen Dispersionsmittels passiert hat. Die

beiden Lichtbündel werden in senkrecht aufeinander stehenden Ebenen polarisiert und gelangen so in den Komparator, einen drehbaren Nicol. Der Komparator wird so eingestellt, daß die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich werden, und aus dem Drehungswinkel wird die Absorptionskonstante berechnet.

Die Energie der beiden Lichtbündel ist auch mittels empfindlicher Thermosäulen meßbar, was besonders beim Studium der ultravioletten Absorption angewandt worden ist. (192) Es gehört dazu ein hochempfindliches, einigermaßen schwierig zu handhabendes Galvanometer. Viel bequemer ist die folgende, im sichtbaren wie im ultravioletten Spektrum anwendbare Methode, die *Rinde* im Laboratorium des Verfassers ausgearbeitet hat. (193)

Das Licht einer Quecksilber-Quarzlampe, die von einer Akkumulatorbatterie konstanten Potentials gespeist wird, wird von

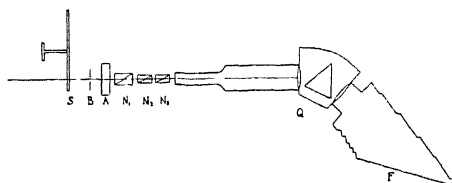


Fig. 74.

Messung der Lichtabsorption.

zwei Quarzlinsen parallel gerichtet. Das Strahlenbündel durchtritt das Sektorrad S (Fig. 74), das mit konstanter Geschwindigkeit rotiert, und sodann den photographischen Verschluß B,

der sich jedesmal öffnet, wenn die Öffnung des Rades den Strahl trifft, und sich schließt, wenn sie vorbei ist. Dieser Kunstgriff ermöglichte es uns, die Belichtungszeiten genau zu reproduzieren. Das Lichtbündel tritt dann durch die Kammer A, die das Sol enthält, und darauf durch die drei Nicols  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ . Diese Prismen sind senkrecht zu ihrer Längsachse abgeschnitten und mit Glycerin aneinander gekittet. Endlich tritt das Lichtbündel in den Quarzspektrographen Q, und sein Spektrum wird auf der Platte F aufgenommen.

Eine Reihe gleich langer Aufnahmen mit parallelen Nicols werden gemacht. Dann wird das Sol entfernt und das reine Dispersionsmittel in die Kammer gefüllt. Eine neue Reihe von Spektren wird auf derselben Platte aufgenommen, wobei die Intensität durch Drehung des mittleren Nicols  $N_2$  um verschiedene Winkel  $\varphi$  abgestuft wird. Wenn  $J_0$  die Intensität ist, mit der bei parallelen Nicols und bei Füllung mit reinem Dispersions-

mittel die Platte belichtet wird, so ist die Intensität nach Drehung des Nicols  $N_2$  um  $\varphi$

$$J = J_0 \cos^4 \varphi.$$

Bei Solfüllung und parallelen Nicols haben wir

$$J' = J_0 e^{-kd}$$

wo  $k$  die Absorptionskonstante und  $d$  die Dicke der Kammer ist. Nun werden die beiden Aufnahmereihen für jede Spektrallinie verglichen und aus der Reihe mit abgestufter Intensität diejenige herausgesucht, auf der die Stärke der betreffenden Linie gleich stark ist, wie auf den Aufnahmen der anderen Reihe. Es gilt dann

$$J' = J_0 \text{ und } e^{-kd} = \cos^4 \varphi$$

das heißt

$$k = -\frac{4}{d} \ln \cos \varphi.$$

Die Methode vermeidet die Fehler, die entstehen, wenn man die Schwärzungen verschieden lange belichteter Platten ver-

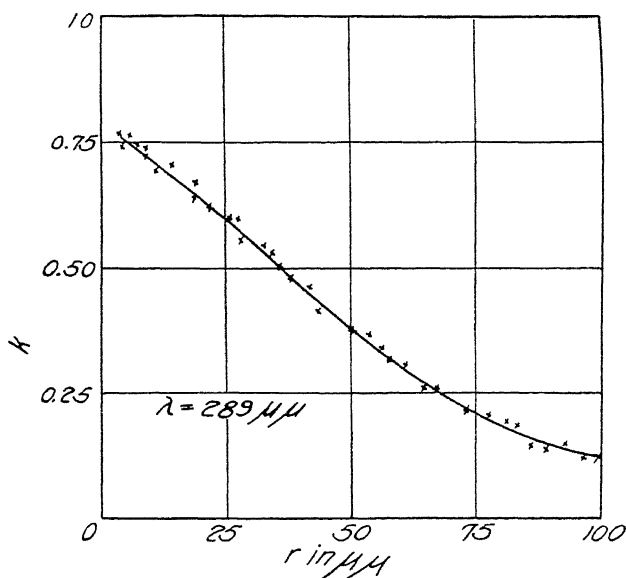


Fig. 75.

Lichtabsorption und Teilchenradius in einem Goldsol.

gleicht. Die erhaltenen Werte sind ganz unabhängig von den verschiedenen Eigenschaften der photographischen Platten bei

rschiedener Belichtung. Die Linien, die als gleich stark ausgewählt werden, stammen tatsächlich von Aufnahmen gleicherauer und gleicher Belichtungsintensität.

Nach diesen verschiedenen Methoden haben wir eine Reihe von Lichtabsorptionskurven aufgenommen und die Messungen zeigen, daß die Lichtabsorption mit dem Teilchenradius variiert. Die Kurve Fig. 75 gibt die Beziehung zwischen Teilchenradius und Lichtabsorptionskonstante für eine bestimmte Wellenlänge,  $59 \mu\mu$ , und für Gold, nach Messungen von *Rinde*. Die Streuung der experimentellen Werte rührt nicht von Fehlern in der Bestimmung der Lichtabsorptionskonstante, sondern von der Unmöglichkeit, die Sole zu reproduzieren. Wir haben vorläufig keine Aussicht, an verschiedenen Proben derselben Solart übereinstimmende Lichtabsorptionswerte zu finden.

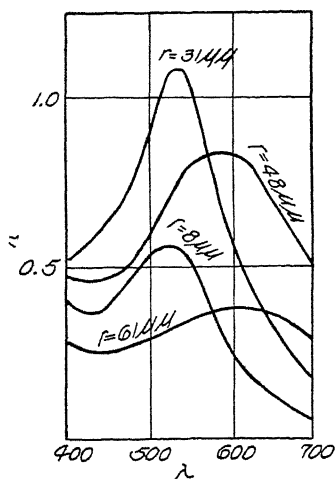


Fig. 76.

Lichtabsorption in Goldsolen verschiedener Dispersität.

Die Beziehung zwischen Lichtabsorption, Wellenlänge und Dispersitätsgrad von Goldsolen, im Laboratorium des Verfassers von *Pihlblad* gemessen, ist in Fig. 76 dargestellt. Mit abnehmender Teilchengröße erhöht sich das Maximum der Lichtabsorption zunächst, erreicht einen Gipfel und nimmt wieder ab.

*Mie* (194) hat eine Theorie der Lichtabsorption in Kolloiden ausgearbeitet, die sich auf *Lord Rayleighs* (195) Theorie der Lichtzerstreuung stützt. Für verhältnismäßig grobe Teilchen stimmen beobachtete und theoretische Werte ziemlich gut überein. Die Schwierigkeiten beginnen, wenn man zu sehr feinkörnigen Teilchen kommt. *Mies* Theorie verlangt einen Grenzwert der Lichtabsorption bei unendlich kleinen Teilchen, und diesem Wert müßte sie bei abnehmender Teilchengröße allmählich zustreben. Bei Gold sollte dieser Grenzwert schon bei Teilchen von etwa  $5 \mu\mu$  erreicht sein. Wir haben aber bei einigen sehr feinkörnigen Goldsolen Werte gefunden, die unter dem theoretischen Grenz-

wert liegen. Es ist indessen bei diesen hochdispersen Solen sehr schwer zu entscheiden, ob die Teilchen wirklich aus metallischem Gold bestehen oder ob sie oxydiert sind, und ob die adsorbierte Schicht auf den Teilchen nicht die Lichtabsorption beeinflussen kann.

Eine andere Theorie der Lichtabsorption, die von *Maxwell Garnett* herrührt (196), kommt hingegen zu dem Schlusse, daß die Lichtabsorption mit abnehmender Teilchengröße dem Werte

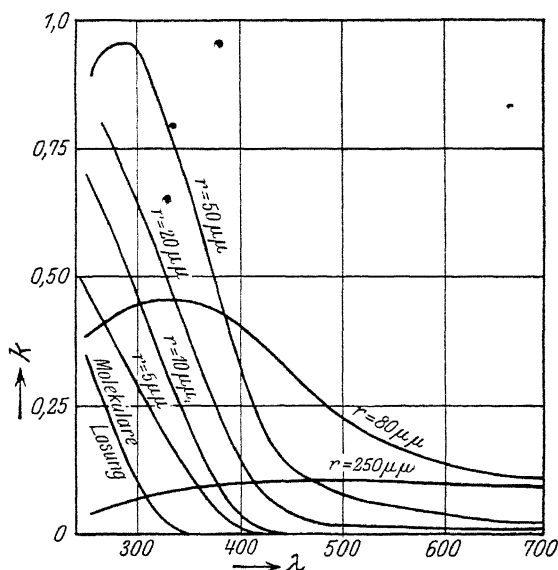


Fig. 77.

Lichtabsorption in Schwefelsolen verschiedener Dispersität und in molekularer Schwefellösung.

zustrebt, der der dispersen Phase in molekularer Lösung oder in Gasform eigen ist. In einigen Messungsreihen haben wir wirklich gefunden, daß die Lichtabsorption mit abnehmender Teilchengröße auf die Werte der molekularen Lösungen herabgeht. Bei Schwefel erhielten wir eine Kurvenreihe dieses Typs. Die Lichtabsorption einer molekularen Lösung von Schwefel in absolutem Alkohol ist vom gleichen Gang und wenig verschiedenem Betrag wie die Lichtabsorption eines sehr feinkörnigen Schwefelsols (Fig. 77). Selen und manche Farbstoffe verhalten sich ähnlich.

Die Beziehung zwischen Radius und Zerstreuung einer bestimmten Wellenlänge kann zur Bestimmung des Dispersitätsgrades benutzt werden. Für schwach absorbierende Teilchen fand *Lord Rayleigh*, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes dem Quadrate des Volumens der Teilchen  $v$  und der Teilchenzahl  $n$ , dividiert durch die vierte Potenz der Wellenlänge, proportional ist. (197)

$$\text{Int.} \Rightarrow \text{konst.} \frac{v^2}{\lambda^4}.$$

Sie wächst also sehr rasch mit abnehmender Wellenlänge. *Mie* hat ähnliche Formeln für Stoffe mit starker Lichtabsorption, wie Gold, abgeleitet. Die experimentelle Prüfung ist noch nicht vollständig durchgeführt. Indessen stehen uns experimentell bestimmte Diagramme für diese Beziehung zu Gebote. *Mecklenburg* hat ein sogenanntes „Tyndallmeter“ zur bequemen Messung des zerstreuten Lichtes konstruiert. (198) Mittels eines *Lummer-Brodhunschen* Würfels wird die Intensität des Tyndall-Lichtes mit einer konstanten Lichtintensität verglichen. Lichtfilter werden zwischengeschaltet, um die verschiedenen Spektralgebiete zu sondern. Es ist *Mecklenburg* mit diesem Instrument gelungen, vergleichende Größenmessungen der Teilchen in solchen Solen durchzuführen, deren Lichtabsorption gering ist, z. B. in Schwefelsolen. (199)

Das zerstreute Licht kann mittels eines Spektrophotometers von sehr hoher Öffnung photographiert werden und die Intensität gemessen werden. Diese Methode, die zuverlässigere Werte gibt, als die von *Mecklenburg*, wird jetzt im Laboratorium des Verfassers von *Rinde* benutzt.

Wenn wir die Beziehungen zwischen Radius einerseits, Lichtstreuung und Lichtabsorption andererseits experimentell festgelegt haben, müssen wir die Teilchengröße der Goldsole mit diesen beiden Hilfsmitteln messen können. Die Schwierigkeit ist aber die, daß der Betrag des zerstreuten und absorbierten Lichtes wahrscheinlich nicht nur von der Größe, sondern auch von Form und Gefüge der Teilchen abhängt. Verschiedene Methoden der Solbereitung führen zu Teilchen verschiedener Form und Struktur. Goldsole mit aggregierten Teilchen geben Lichtabsorptionskurven ganz anderer Art als Goldsole mit kom-

pakten Teilchen. Diese sind rot, wenn die Teilchen nicht zu groß sind, die aggregierten dagegen von blauer Farbe.

Messungen des zerstreuten Lichtes, wenn das Sol gewissen äußeren Kräften unterworfen ist, können einiges über die Gestalt der Teilchen lehren. (200) Es ist bekannt, daß eine Suspension oder ein grobkörniges Kolloid, das stabförmige Teilchen enthält, beim Rühren einen eigentümlichen optischen Effekt zeigt: die Strömungslinien des Sols markieren sich als helle und dunkle Streifen. Eine Suspension feiner Asbestfasern zeigt beim Rühren diese Erscheinung. *Freundlich* hat diesen „Schliereneffekt“ im einzelnen studiert. (201, 202) Wenn der Flüssigkeit eine konstante Bewegung gegeben wird, so kann die Erscheinung quantitativ studiert werden. Wenn in einer Flüssigkeit irgendwo ein Geschwindigkeitsgefälle ist, so stellen sich blatt- oder scheibenförmige Teilchen so ein, daß ihre Oberfläche in einer Fläche konstanter Geschwindigkeit liegt. Stabförmige Teilchen werden sich wahrscheinlich mit der Achse in die Strömungsrichtung einstellen. Die Kammer, die Fig. 78 zeigt, diente *Freundlich* zur Untersuchung der Intensität des zerstreuten Lichtes. Das strömende Sol konnte in drei Richtungen mit linear polarisiertem Licht durchleuchtet werden, und das zerstreute Licht konnte auch aus drei verschiedenen Richtungen beobachtet werden.

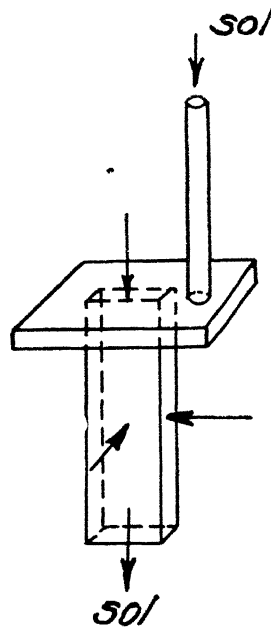


Fig. 78.

*Freundlich's* Beobachtungskammer für Lichtzerstreuung in strömenden Sölen.

Die Intensität des zerstreuten Lichtes in bestimmter Richtung hängt von der Orientierung der Teilchen ab, sowie von der Richtung des beleuchtenden Strahles und der Lage des elektrischen Vektors in demselben. (203) Wenn das Licht von A kommt (Fig. 79) und wenn von B aus beobachtet wird, und wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Zeichnungsebene steht, so beobachtet man sehr wenig zerstreutes Licht. Wird von vorn be-

obachtet und liegt der elektrische Vektor in der Zeichnungsebene, so beobachtet man mehr zerstreutes Licht von scheibenförmigen als von stabförmigen Teilchen. Auf diese Weise kann

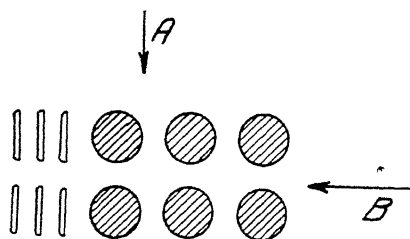


Fig. 79.

Lichtzerstreuung durch nadelförmige und durch blattförmige Teilchen.

die Beobachtung variiert werden, so daß man schließlich einen Begriff von der Gestalt der Teilchen in verschiedenen Solen gewinnt. Mit Hilfe dieser Methode fand *Freundlich*, daß Gold-, Silber- und Arsensulfidsole fast kugelförmige Teilchen enthalten. Scheißen- oder blattförmige Teilchen finden sich in Ferri-

oxydsolen und in blauen Goldsolen; stabförmige Teilchen in Vanadinpentoxydsolen und in einigen Farbstoffen, wie Anilinblau und Benzopurpurin.

**Doppelbrechung.** Ein anderer Weg, sich über Gestalt und Gefüge der Teilchen zu unterrichten, ist die Messung der Doppelbrechung in Solen, deren Teilchen gerichtet sind, indem man das Sol in Strömung versetzt oder es in ein Kraftfeld bringt. Am einfachsten ist die Messung im magnetischen Feld; im elektrischen Feld besteht die Gefahr der Störung durch Elek-

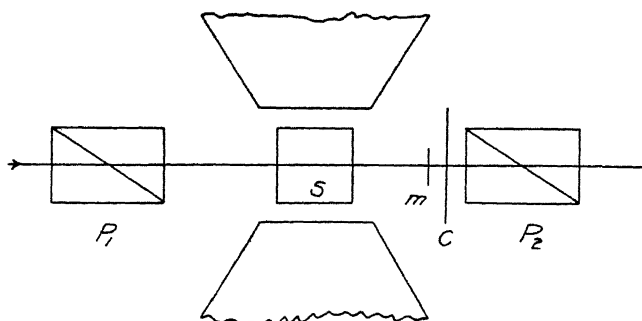


Fig. 80.

Magnetische Doppelbrechung in Solen.

trolyse. *Björnsthål* hat im Laboratorium des Verfassers die Doppelbrechung von Goldsolen im magnetischen Felde untersucht. (204) Er arbeitete mit dem Meßverfahren von *Brace*: Ein



monochromatisches Lichtbündel (Fig. 80) geht durch das Sol S, das sich zwischen den Polen eines mächtigen Elektromagneten befindet. Beiderseits des Sols befinden sich polarisierende Prismen  $P_1$ ,  $P_2$ , deren Hauptebenen rechtwinklig und um  $45^\circ$  geneigt gegen die Kraftlinien stehen. Wenn das Sol doppelbrechend wird, entsteht eine Phasendifferenz zwischen den beiden Strahlen, in die der ursprüngliche, linear polarisierte Strahl zerlegt wird.

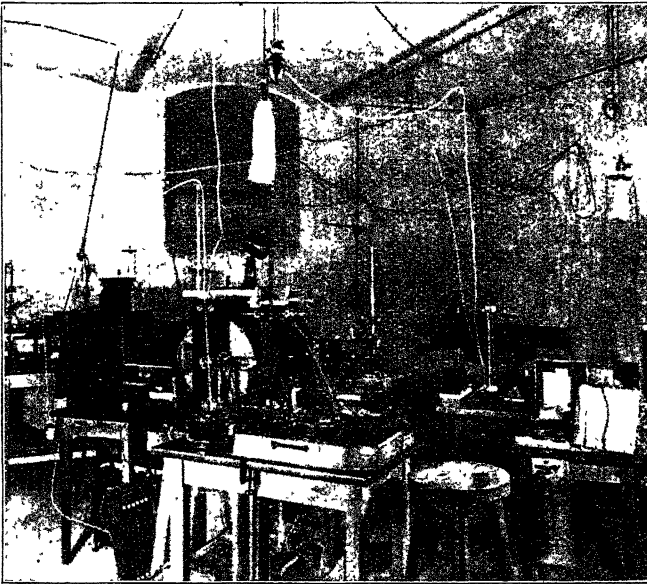


Fig. 81.

Messung der magnetischen und elektrischen Doppelbrechung  
in Solen.

Zu ihrer Messung wird der Glimmer-Kompensator C gedreht, bis das Bild des sogenannten empfindlichen Streifens m, eines sehr dünnen Glimmerblättchens, im Fernrohr verschwindet.

Fig. 81 gibt eine photographische Ansicht des Apparats.

Gewöhnliche Goldsole zeigen ausgesprochene Doppelbrechung bis zur Größe von  $10 \mu\mu$  herunter. Der Effekt rührt wahrscheinlich von einer Einstellung der Teilchen zum Feld, die also unsymmetrisch gebaut sein müssen. *Björnsthål* fand die Phasendifferenz  $\Delta$  proportional dem Quadrate der Feldstärke  $H^2$ .

Die Größe  $\frac{\Delta}{H_2}$  ist also unabhängig vom Feld. Sie wächst stark mit wachsender

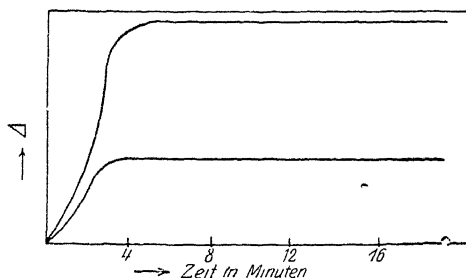


Fig. 82.

Doppelbrechung auf Entstehung eines Goldsols.

bei Goldsolen beim Radius von etwa  $60 \mu\mu$  Größe, scheint aber ein Maximum zu haben. Dann sinkt sie zu einem Minimum und wächst wieder mit steigender Teilchengröße. Die Bildung (Fig. 82) und die Flockung (Fig. 83) der Sole kann ver-

folgt werden, wenn man ihre Doppelbrechung im magnetischen Felde mißt.

Einige Bestimmungen an Schwefelkolloiden zeigten keine Doppelbrechung an gewöhnlichen, chemisch bereiteten Schwefel-

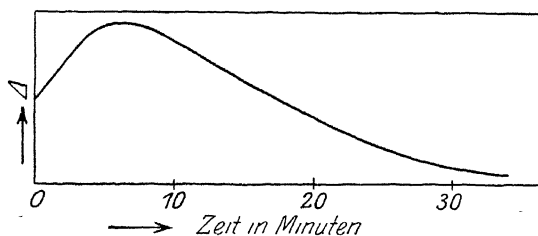


Fig. 83.

Doppelbrechung und Koagulation eines Goldsols.

solen, wohl dagegen an Solen, die durch feinste Mahlung von Schwefelkristallen gewonnen waren. Das bedeutet wahrscheinlich, daß die Teilchen der letzteren noch kristallinisch und von unsymmetrischer Gestalt sind, während die Teilchen chemisch bereiteter Schwefelsole kugelförmig sind, vielleicht amorphe Schwefeltröpfchen.

### 3. Teil.

## Das Kolloidteilchen als Mizelle.

Im ersten Teil haben wir die Bildung des Teilchens, und im zweiten haben wir das Teilchen vom Standpunkt der kinetischen Molekulartheorie aus betrachtet. Wir haben die Bewegungsenergie der Teilchen oder Brownsche Bewegung studiert, die Diffusion, die Fluktuationen und andere mit den Brownschen Bewegungen verbundene Erscheinungen. Wir haben die Methoden, Größe, Gefüge und Gestalt der Teilchen zu bestimmen, kennen gelernt. Bei all diesen Messungen wird nur das Teilchen selbst in Betracht gezogen. Wir ziehen nicht in Betracht, bei der Lichtabsorption z. B., die Wirkung der an der Oberfläche adsorbierten Ionen und Molekeln. Nunmehr gehen wir dazu über, das Teilchen mitsamt seiner Umgebung zu studieren, mitsamt den adsorbierten Molekeln und Ionen; auch ein Teil der Flüssigkeit oder des Gases, worin das Teilchen schwebt, ist wahrscheinlich eng mit ihm verbunden. Alles zusammen heißt eine Mizelle, nach dem Vorschlag des französischen Kolloidchemikers *Duclaux*.

In diesem Zusammenhang behandeln wir die Erscheinungen der Adsorption, Kataphorese, Elektrosmose und die verschiedenen Erscheinungen der Ausflockung, der Gelatinierung und der Gefügeveränderungen, die in kolloiden Systemen auftreten.

### Adsorption.

Die erste zu betrachtende Erscheinung ist die Adsorption in dispersen Systemen. Zahlreiche Untersuchungen sind ausgeführt worden und verschiedene Theorien sind aufgestellt worden, um die gemessenen Zahlen abzuleiten. Ich werde versuchen,

einige der wichtigsten Punkte zu skizzieren, solche Punkte, die für das Studium der Kolloide von besonderem Interesse sind.

Die Erscheinung der Adsorption ist 1777 von *Scheele*, dem schwedischen Chemiker, entdeckt worden. Er beobachtete die Adsorption verschiedener Gase an Holzkohle. Einige Jahre später, 1791, fand ein Deutscher, *Lowitz*, dieselbe Erscheinung in Lösungen, d. h. daß Holzkohle gelöste Stoffe aufnimmt.

Wenn wir die Adsorption zu definieren versuchen, so zeigt es sich, daß sie in reinsten Form von chemischer Reaktion sehr verschieden ist, aber daß es auch Fälle gibt, wo sich der Unterschied verwischt. Oft tritt sie auf, wo wir eine chemische Reaktion kaum erwarten würden, z. B. bei der Adsorption der Edelgase an Holzkohle und bei der Adsorption verschiedener inaktiver Stoffe an Platin und anderen Edelmetallen. Auch wo niemals chemische Verbindungen festgestellt worden sind, wie bei Helium und Argon, kann sehr beträchtliche Adsorption auftreten. Das Volum Argon, daß von 1 g Kokosnußkohle bei 9° C aufgenommen wird, ist 12 ccm, gegen nur 4 ccm Wasserstoff und 15 ccm Stickstoff. (*DeWAR.*) (205)

Dies zeigt, daß die wirkenden Kräfte der Adsorption im allgemeinen ziemlich verschieden von den Kräften sind, die die gewöhnlichen chemischen Reaktionen beherrschen. Versuchen wir, uns ein Bild von diesen Kräften zu machen, so könnten wir annehmen, daß an der Grenzfläche ein Teil der die Atome verbindenden Valenzen als sekundäre oder Partialvalenzen frei bleiben und daß diese die Adsorption bewirken. Das würde eine bestimmte Unterscheidung zwischen chemischen und Adsorptionsverbindungen ermöglichen, indem die ersteren hauptsächlich mittels Hauptvalenzen aufgebaut werden. Wenn wir in Zukunft die Kräfte zwischen Elektronen und positivem Atomkern berechnen können, wird der Unterschied zwischen chemischen und Adsorptionsverbindungen wahrscheinlich an Bedeutung verlieren. Wir hoffen wenigstens, einmal alle Erscheinungen, physikalisch und chemisch, auf Kräfte zwischen Molekeln, Elektronen und Atomen zurückführen und berechnen zu können. Wenn diese Kräfte alle elektrischer Natur sind, so wäre die Kraft, die die Atome einer chemischen Verbindung wie NaCl zusammenhält, und die Kraft, die Argonatome an die Oberfläche der Holzkohle bindet, von derselben Natur.

Wenn wir die Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Konzentration der Lösung untersuchen und die erste Größe als Ordinate, die zweite als Abszisse auftragen, so erhalten wir eine gegen die Abszissenachse konkave Kurve (A in Fig. 84). *Freundlich* (206) hat versucht, dies in der Exponentialformel auszudrücken

$$x = kc^n$$

worin  $x$  die adsorbierte Menge je g Adsorbens ist,  $c$  die Konzentration in der Lösung, und  $k$  und  $n$  Konstanten. Diese Gleichung

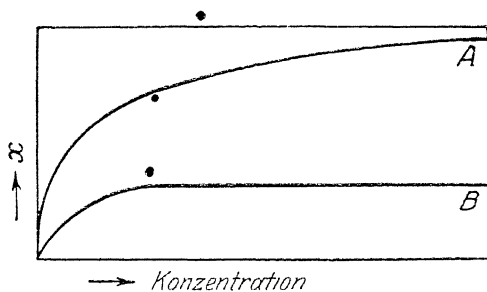


Fig. 84. Adsorptionskurven.

ung bestätigt sich recht gut. Für Essigsäure, an Holzkohle adsorbiert, gilt

$$x = 2,606 c^{0,425}$$

Die Übereinstimmung ergibt sich aus folgender Tabelle:

Tabelle 29.  
Adsorption von Essigsäure an Holzkohle.

c	x beobachtet	x berechnet
0,00092	2,07	2,19
0,00259	3,10	3,01
0,00669	4,27	4,15
0,01708	5,44	5,73
0,02975	6,80	6,87

Einige Jahre später fanden *Schmidt* (207) und *Marc* (208), daß bei Verfolgung der Adsorption zu ziemlich hohen Konzentrationen  $x$  manchmal ein Maximum erreicht (B in Fig. 84), das der Exponentialkurve fremd ist (Tabelle 30).

Tabelle 30.

Adsorption von Essigsäure an Holzkohle.

c	x
0,00884	0,005223
0,03217	0,01006
0,0372	0,01259
0,2116	0,03224
1,161	0,05879
3,759	0,07952
3,752	0,08105
5,602	0,08284
9,175	0,09010
12,65	0,09526
16,60	0,09049
25,73	0,08819
29,38	0,09019
30,60	0,09039

Um die Beziehung auszudrücken, schlug *Schmidt* (207) die folgende Formel vor, wo  $s$  die bei Sättigung adsorbierte Menge ist. Die Veränderung der adsorbierten Menge mit der Konzentration sollte der Entfernung vom Sättigungspunkt proportional sein, oder

$$\frac{dx}{dc} = k(s - x).$$

Es zeigte sich bald, daß diese Formel die experimentellen Werte nicht sehr gut ausdrückte. Man mußte weiter annehmen, daß  $k$  eine Funktion der adsorbierten Menge, also keine wirkliche Konstante wäre. *Arrhenius* (209) schlug vor:

$$\frac{dx}{dc} = \frac{k_1}{x}(s - x),$$

setzte also das  $k$  der *Schmidtschen* Formel umgekehrt proportional zur adsorbierten Menge. Dies schien zuerst die experimentellen Resultate recht gut darzustellen, aber *Schmidt* (210) zeigte bald, daß die Formel von *Arrhenius* zuweilen ganz versagte. Er nahm daher eine noch verwickeltere Beziehung zwischen seinem

ursprünglichen  $k$  und  $x$  an und kam schließlich zu einer Formel, die die Resultate sehr gut wiedergibt, nämlich

$$\frac{A (s - x)}{x \cdot e^{\frac{s}{k}}} = k \cdot c \cdot s$$

wo  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen und  $A$  eine Konstante ist. Die Schwäche dieser Formel ist, daß sie rein empirisch ist.

Ein Versuch zu einer theoretischen Ableitung der Adsorption ist schon vor vielen Jahren von *Gibbs* (211) gemacht worden. Seine Formel, die eine Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration gibt, läßt sich mit Hilfe eines Kreisprozesses ableiten (212). Man gelangt zu der Gleichung:

$$\frac{x}{c} = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

wo  $\sigma$  die Oberflächenspannung ist. Sie besagt, daß positive Adsorption eintritt, wenn die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration sinkt. Nun erstreckt sich unser Interesse vor allem auf Adsorption an festen Oberflächen, über die Oberflächenspannung zwischen festem Körper und Flüssigkeit wissen wir aber gar nichts. Deshalb hat sich die *Gibbs'sche* Gleichung auf wirkliche Adsorptionsversuche noch kaum anwenden lassen.

So war der Stand der Dinge, als *Langmuir* seine Adsorptionstheorie herausbrachte (213). Diese, und die Theorie von *Fucke* und *Polányi* sind jetzt die beiden leitenden Theorien der Adsorption. Ich möchte für wahrscheinlich halten, daß die von *Langmuir* die überlegene ist.

*Langmuir's* Theorie der Adsorption beruht auf der Vorstellung, daß die wirkenden Kräfte von nahezu derselben Art sind, wie alle Kräfte, die zu chemischen Verbindungen führen. Nach der heutigen Vorstellung des Atoms können wir sagen, daß die Atomkräfte von der Ablenkung der äußeren Elektronenbahnen herrühren. Die Kräfte, die zu chemischen Verbindungen führen, rühren von stark abgelenkten Bahnen; diejenigen, die den Adsorptionerscheinungen zugrunde liegen, würden von verhältnismäßig geringen Ablenkungen herrühren.

Die Grundvorstellung von *Langmuir* ist die, daß an einer Kristalloberfläche eine Anzahl „elementarer Räume“, wie er sich

ausdrückt, vorhanden sind, d. h. Punkte mit Restvalenzen. Die bei der Adsorption wirksamen Kräfte sind in diesen Punkten konzentriert und Adsorption besteht darin, daß die adsorbierten Atome eine gewisse Zeit in diesen elementaren Räumen festgehalten werden; diese Zeit wird als mittlere Lebensdauer des adsorbierten Atoms oder Moleküls an der Oberfläche bezeichnet. Er nimmt an, daß in diesen Räumen in der Regel nur ein Atom oder Molekül festgehalten wird, d. h. daß die adsorbierte Schicht nur ein Molekül dick ist. Das bedeutet, daß die Kraft zwischen den Atomen der Oberfläche und den Atomen des adsorbierten Stoffes sehr rasch mit der Entfernung abnimmt. Sie ist nur wirksam, wenn die Atome ganz dicht beieinander liegen. Er errechnet eine Beziehung zwischen Konzentration in der Lösung und adsorbierter Menge unter der Annahme, daß sich zwischen Adsorption und Desorption, oder bei Gasen zwischen Kondensation an der Oberfläche und Verdampfung ein Gleichgewicht herstellt.

Wenn die Adsorption begonnen hat und ein Bruchteil  $\vartheta$  der Oberfläche bedeckt ist, so muß die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional  $(1-\vartheta)$  sein; sie muß der Anzahl  $\mu$  der Atome oder Molekeln proportional sein, die die Oberfläche treffen, und endlich proportional dem Bruchteil  $\alpha$  der Molekeln, die an der Oberfläche haften bleiben, also  $\alpha\mu (1-\vartheta)$ . Diese Geschwindigkeit muß der Verdampfungsgeschwindigkeit gleich sein. Nennen wir die Verdampfungsgeschwindigkeit an einer völlig bedeckten Oberfläche  $v$ , so haben wir hier  $\vartheta v$ . Bei Gleichgewicht gilt also  $\alpha\mu (1-\vartheta) = \vartheta v$ , oder

$$\vartheta = \frac{\alpha\mu}{v + \alpha\mu}.$$

Langmuir führt eine weitere Konstante  $\gamma = \frac{\alpha}{v}$  ein und schreibt

$$\vartheta = \frac{\gamma\mu}{1 + \gamma\mu}.$$

Diese Konstante  $\gamma$  stellt die durchschnittliche Verweilzeit des Atoms an der Oberfläche dar. Langmuir berechnet für Sauerstoffmolekeln an Glimmer bei 90° C  $\gamma = 97\,000$  sec und bei 155° C  $\gamma = 69\,000$  sec. Wollen wir die adsorbierte Menge in Molen  $M$  ausdrücken, so haben wir die Beziehung



$$M = v \frac{N_0}{N},$$

wo  $N_0$  die Zahl der elementaren Räume auf der Flächeneinheit und  $N$  die Avogadrosche Zahl ist. Daher:

$$M = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\gamma p}{1 + \gamma p}.$$

*Langmuir* stellt sich vor, daß manchmal die elementaren Räume von mehr als einer Art sein können: die wirksamen Kräfte sind in den elementaren Räumen verschiedener Art verschieden. Die Adsorption wird dann ausgedrückt durch

$$M = \frac{N_0}{N} \left( \beta_1 \frac{\gamma_1 p}{1 + \gamma_1 p} + \beta_2 \frac{\gamma_2 p}{1 + \gamma_2 p} + \dots \right),$$

wo  $\beta_1, \beta_2, \dots$  die Bruchteile sind, die auf jede Art elementarer Räume kommen. Die Summe

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots = 1$$

Bei unendlich vielen Arten elementarer Räume haben wir

$$M = \frac{N_0}{N} \int_0^1 \frac{\gamma p}{1 + \gamma p} d\beta$$

wo  $d\beta$  die relative Zahl der Elementarräume ist, die einem bestimmten Wert von  $\gamma$  entsprechen.

Was die experimentelle Bestätigung von *Langmuirs* Theorie betrifft, so hat er selbst eine Reihe von Messungen ausgeführt, bei denen Gase von verhältnismäßig niedrigem Druck an ebenen Oberflächen von Glimmer, Glas und Platin adsorbiert wurden. Die gewonnenen Resultate ließen sich tatsächlich besser durch *Langmuirs* als durch *Freundlichs* Exponentialformel wiedergeben. Bei Gasen kann die Formel

$$M = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\gamma p}{1 + \gamma p}$$

geschrieben werden.

$$x = \frac{a b p}{1 + a p},$$

wo  $x$  die adsorbierte Menge an der Flächeneinheit ist und  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Tabelle 31 gibt einige Messungen von

*Langmuir* nebst den nach der eigenen und nach der *Freundlich*-schen Formel berechneten Werten. Es ist bemerkenswert, daß *Langmuirs* Formel nicht mehr Konstanten enthält als die von *Freundlich*. Vor *Langmuir* hatten die Forscher nur durch Einführung von mehr Konstanten die Übereinstimmung verbessern können.

Bei höherem Druck wird die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit *Langmuirs* Formel schlechter, und er nimmt an, daß dann mehr als eine Art elementarer Räume wirksam werden. Das läßt sich natürlich schwer beweisen und ist vielleicht eine Schwäche dieser Theorie.

Tabelle 31.  
Adsorption von Stickstoff an Glimmer.

Druck in dyn/cm <sup>2</sup>	Adsorbiertes Volumen in cmm bei 20° C und 760 mm				
	Beob- achtet	Berechnet nach Langmuirs Formel $x = \frac{a b p}{1 + a p}$ a = 0,156 b = 38,9	Diff.	Berechnet nach Freundlichs Formel $x = 8,4 p^{0,417}$	Diff.
34,0	33,0	32,8	−0,2	36,8	+3,8
23,8	30,0	30,7	−0,1	31,6	+0,8
17,3	28,2	28,4	+0,2	27,3	−0,9
13,0	25,5	26,0	+0,5	24,2	−1,3
9,5	23,9	23,2	−0,7	21,2	−2,8
7,4	21,6	20,8	−0,8	19,1	−2,5
6,1	19,0	19,0	0,0	17,7	−1,3
5,0	17,0	17,0	0,0	16,3	−0,7
4,0	15,1	15,0	−0,1	14,9	−0,2
3,4	13,4	13,5	+0,1	13,9	+0,5
2,8	12,0	11,8	−0,2	12,9	+0,9

Einige neuere Untersuchungen über die Dicke der adsorbierten Schicht haben *Langmuirs* Anschauungen bestätigt. *Paneth* vermochte mit Hilfe eines radioaktiven Bleisotopen die wirkliche Oberfläche eines kristallinen Pulvers, Bleisulfat, zu messen (214). Dasselbe wird in seiner gesättigten Lösung aufgeschwemmt und dann das Isotope zugesetzt. Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Isotopen an der Oberfläche und in Lösung muß

gleich sein dem Gesamtverhältnis (Pb an der Oberfläche) : (Pb in Lösung). So ließ sich die Zahl der Pb-Molekeln an der Oberfläche finden und die freie Oberfläche des Bleisulfatpulvers bestimmen. Einige Adsorptionsversuche mit dem Farbstoff Ponceau zeigten, daß nur 31% der berechneten Oberfläche von dem Farbstoff bedeckt waren.

*Gustaver* berechnete aus *Odéns* Bestimmungen der Natriumchlorid-Adsorption am reversiblen Schwefel-Koagulum die von den adsorbierten Molekeln bedeckte Oberfläche (215). Die adsorbierte Menge ist hier unabhängig von der Konzentration des NaCl in der Lösung, sobald die Ausflockung vollständig ist. Bei einem Radius  $r = 50 \mu\mu$  der Schwefelteilchen fand *Odén* 2,79 g NaCl auf 100 g Schwefel. Ein Schwefelteilchen adsorbiert daher  $3 \cdot 10^5$  Molekeln NaCl. Nehmen wir den Durchmesser der NaCl-Molekeln zu  $3,5 \cdot 10^{-8}$  cm an, so bedeckt eine monomolekulare Schicht von  $3 \cdot 10^5$  Molekeln NaCl eine Fläche von  $3,87 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>, während die Oberfläche der Teilchen  $3,14 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup> ist. Diese Werte liegen so nahe aneinander, wie wir bei einer solchen Rechnung nur erwarten können, und wir können daraus schließen, daß NaCl wirklich nahezu in einer einzigen Schicht den Schwefelteilchen aufgelagert ist.

Einige Versuche von *Gustaver* (215) über die Adsorption von Pikrinsäure an Holzkohle scheinen zugunsten von *Langmuirs* Theorie zu sprechen. *Gustaver* nimmt an, daß, wenn

$$M = \frac{N_0}{N} \left\{ \beta_1 \frac{\gamma_1 \mu}{1 + \gamma_1 \mu} + \beta_2 \frac{\gamma_2 \mu}{1 + \gamma_2 \mu} \right\}$$

ist, das zweite Glied erst dann wirksam wird, wenn alle Elementarräume der ersten Art besetzt sind. Die experimentelle Kurve zeigt Knickpunkte, was zu der Anschauung stimmt, daß die Oberfläche Adsorptionspunkte verschiedener Aktivität trägt.

Die zweite Adsorptionstheorie, die ich besprechen will, die von *Eucken-Polányi*, vertritt den genau entgegengesetzten Standpunkt. Ihre Grundgedanken wurden zuerst von *Eucken* (216) veröffentlicht und später von *Polányi* (217) ausgearbeitet. Der Grundgedanke ist, daß die adsorbierte Schicht nicht aus einer einzigen Lage von Atomen oder Molekeln besteht, wie *Langmuir* es annimmt, sondern aus vielen, wobei die Dichte von der adsorbierenden Oberfläche in die freie Flüssigkeit oder das Gas hinein

stetig abnimmt — eine Art Adsorptions-Atmosphäre. In jedem Punkte läßt sich eine Funktion definieren, die als das Adsorptionspotential bezeichnet wird. Hiermit ist die Arbeit gemeint, die aufzuwenden wäre, um die Masseneinheit des adsorbierten Stoffes von dem betreffenden Punkt in unendliche Entfernung zu bringen. Das Adsorptionspotential, die van der Waalsche Gleichung, bei sehr niedrigen Drucken auch das einfache Boyle'sche Gesetz, erlauben tatsächlich, die Adsorptionerscheinungen in Gasen darzustellen. Das Versuchsmaterial ist gegenwärtig noch nicht genügend, um entscheiden zu können, welche der beiden Theorien die überlegenere ist. In manchen Fällen wird vielleicht die Anschauung von Polányi am besten passen, aber im ganzen führt Langmuirs Theorie zu bestimmteren Formeln und läßt sich leichter experimentell prüfen.

Die meisten Adsorptionsversuche sind mit organischen oder sonst nicht ionisierten Stoffen angestellt worden. Für den Kolloidchemiker ist die Adsorption von Elektrolyten sehr wichtig, und ich möchte daher, ehe ich den Gegenstand der Adsorption verlasse, einiges von den experimentellen Arbeiten berichten, die die Salzadsorption zum Gegenstand haben. Es sind nur wenige verlässliche Untersuchungen vorhanden, weil die Adsorption der

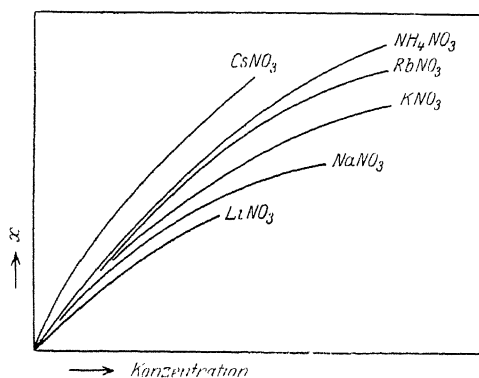


Fig. 85.

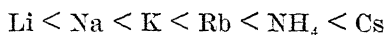
Adsorptionskurven verschiedener Kationen.

Elektrolyte so gering ist, daß sie nur schwierig gemessen werden kann.

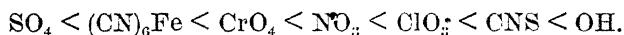
Freundlich nahm in seiner Theorie der Koagulation an, daß die Adsorption bei den gewöhnlichen anorganischen Salzen etwa gleich ist. Die Messungen von Osaka in Japan (218) und von Odén in Schweden

(219) haben aber gezeigt, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen zwar klein, aber gut meßbar sind. Es bestehen Beziehungen zwischen Atomgewicht und Adsorption. Eine Versuchsreihe mit den Nitraten der Alkalimetalle an Holz-

kohle lieferte *Odén* die Kurvenschar Fig. 85. Danach werden die Alkaliionen in der Reihenfolge:



adsorbiert. Lösungen mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen geben die Kurven Fig. 86. In der Reihe der Haloide nimmt die Adsorption auch mit dem Atomgewicht zu. Andere Salze mit komplexen Anionen gaben die folgende Reihe:



Die beiden Ionen eines Elektrolyten haben natürlich eine verschiedene Adsorptionstendenz. Wenn z. B. aus einer HCl-Lösung das H-Ion stärker als das Cl-Ion adsorbiert wird, so muß sich ein Gleichgewicht einstellen zwischen der elektrischen Kraft, die das Ion von der Oberfläche wegzieht, und der Adsorptionskraft, die es daran festhält. Versuche von *Rona* und *Michaelis*

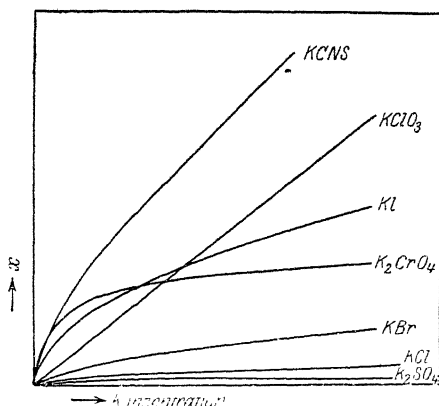


Fig. 86.  
Adsorptionskurven verschiedener Anionen.

(220) haben gezeigt, daß die adsorbierte Menge eines Elektrolyten, z. B. HCl, von der Menge anderer anwesender Elektrolyte abhängt. Bei niedrigem Gehalt an HCl wird die Menge der adsorbierten H-Ionen nicht nur von der Kraft zwischen H-Ionen und Molekülen der adsorbierenden Oberfläche abhängen, sondern auch von den Kräften zwischen den H-Ionen und den Cl-Ionen. Steigt die Konzentration der Cl-Ionen stark an, so werden die H-Ionen gewissermaßen in Freiheit gesetzt, d. h. die Cl-Ionen werden sie nicht stören. Die Adsorption des HCl wird bei sehr hohem Cl-Ionengehalt diesen Gehalt nur unmerklich verändern. Wir erreichen das durch Zusatz von KCl zur Lösung; wir beobachten dann tatsächlich eine viel stärkere Adsorption des Wasserstoffions als in reiner Salzsäure. Z. B. wurde aus Salzsäure 0,0095 n je g Holzkohle 0,35 m mol H-Ion aufgenommen, nach Zusatz von

KCl 1 n aber 0,45 m mol. Bei höheren Konzentrationen von NaCl wird der Grenzwert 0,46 erreicht. Ähnliches Verhalten zeigt das OH-Ion. Aus 0,1 n Lösung werden 0,27 m mol adsorbiert, bei Anwesenheit von 2 n KCl 0,47 m mol. Es ist interessant, daß bei gleichen Normalitäten die Grenzwerte der Adsorption von H- und OH-Ion an Holzkohle ungefähr gleich sind.

Eine andere wichtige Erscheinung ist die Adsorption des Dispersionsmittels. Sie spielt wahrscheinlich in der Kolloidchemie eine wichtige Rolle, aber sie ist uns bislang noch wenig zugänglich. Die sogenannte Hydratation der Teilchen gehört hierher. Einzelne Fälle negativer Adsorption, d. h. Ansteigen der Konzentration in der Lösung, sind wahrscheinlich durch Adsorption des Dispersionsmittels zu erklären (215, 221). Verschiedene

elektrochemische Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß die Ionen meist hydratisiert sind, daß sie Wassermolekeln mitführen. Wenn Ionen an der Oberfläche der Kolloidteilchen adsorbiert sind, so führen sie Wassermolekeln mit sich und konzentrieren daher das Wasser um die Teilchen. Die Vorstellung drängt sich auf, daß diese Molekeln enger als in der freien Flüssigkeit beieinander liegen, und daß die Dichte in dieser Schicht erhöht ist. Einige Dichtemessungen von Solen scheinen das zu bestätigen (222). Wenn  $v_s$  das spezifische Volumen des Sols ist, so haben wir

$$v_s = x v_p + (1 - x) v_m,$$

wo  $v_p$  das spez. Volumen der Teilchen,  $v_m$  das des Dispersionsmittels und  $x$  das Gewicht der Teilchen in 1 g Sol ist. Wenn man das spezifische Volumen der dispersen Phase aus dieser Gleichung berechnet, kommt man zu niedrigeren Werten als bei

makroskopischen Stücken desselben Stoffes. Die erhöhte Dichte der Teilchen mag von der sie umgebenden verdichteten Schicht des Lösungsmittels herrühren.

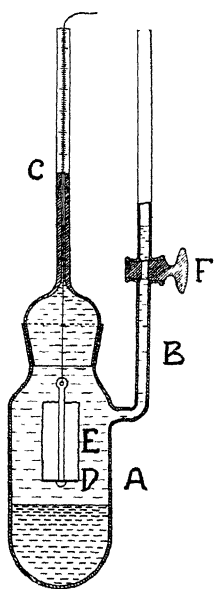
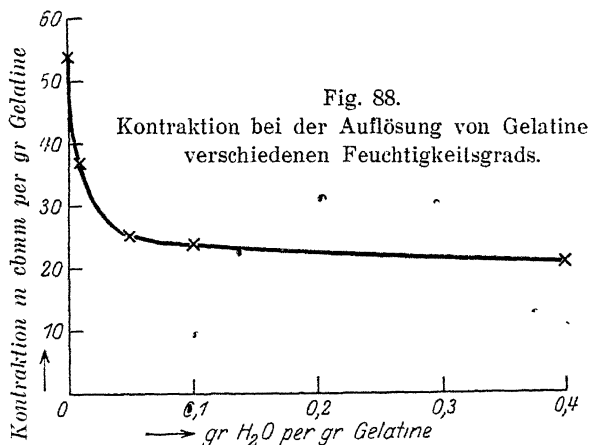
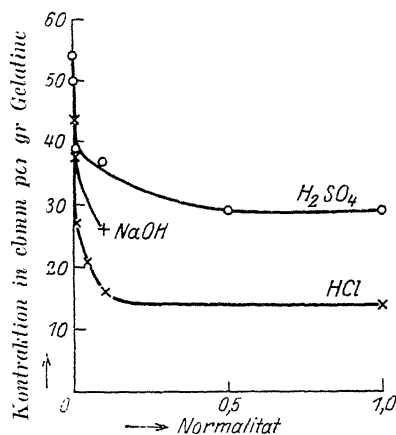


Fig. 87.  
Kontraktometer für  
das Studium der  
Hydratation der  
Proteine.

Die Hydratation von Gelatine unter verschiedenen Bedingungen ist vom Verfasser untersucht worden (222a). In dem Di-



latometer Fig. 87 war die Rolle E trockener Gelatine so aufgehängt, daß sie in flüssigem Paraffin schwebte. Wenn die Temperatur konstant geworden war, wurde sie in die darunter befind-



liche Schicht von Lösungsmittel gesenkt. Der Stand des Paraffins in der Kapillare C wurde dann abgelesen. Es ergab sich, daß die Bildung von Gelatinesolen und -gelen immer mit Kon-

traktion einhergeht, d. h. ein Teil des Wassers wird von den Gelatineteilchen aufgenommen oder an ihrer Oberfläche komprimiert. Die beobachtete Kontraktion nimmt rasch mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine ab. (Fig. 88.) Bei trockener Gelatine beträgt sie etwa 54 mm je 1 g Gelatine, gelöst in Wasser von 35°. Also sind es die ersten Spuren Wasser, die so gewaltig komprimiert oder adsorbiert werden. Starke Säuren und Alkalien drücken die Kontraktion beträchtlich herab; auch hier ist die Wirkung der ersten Spuren verhältnismäßig am stärksten (Fig. 89). Schwache Säuren und Basen, sowie Neutralsalze haben keinen merklichen Einfluß auf die Kontraktion. Mit sinkender Temperatur steigt — bei reinem Wasser als Lösungsmittel — die Kontraktion. Sie ist daher bei Gelbildung größer als bei Solbildung, aber ohne daß sich beim Übergang von einem zum anderen irgend ein Sprung zeigte.

Die Dicke der Wasserschicht kann aus Zentrifugiersuchen berechnet werden (*Rinde* und Verfasser 222b). Der Radius des Systems (Teilchen + Wasserhülle) sei  $R$ , der scheinbare, durch Zentrifugieren bestimmte Radius  $r_a$ , und die Dichte der Hülle sei als nicht merklich verschieden von der Dichte  $\rho_d$  des übrigen Wassers angenommen. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 x &= 6 \pi \eta R \, dx/dt \\ \frac{4}{3} \pi r_a^3 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 x &= 6 \pi \eta r_a \, dx/dt \end{aligned}$$

daher

$$R = \frac{r^3}{r_a^2}.$$

Die Bestimmung der Hydratation mittels der Ultrazentrifuge (vgl. S. 127) sei durch das folgende Beispiel erläutert, wo die Wirkung von Gelatine auf die Sedimentation von Goldteilchen untersucht wurde.

Einem Goldsol vom Radius  $10,3 \mu\mu$  wurden verschiedene Gelatinezusätze gegeben und der scheinbare Radius jedesmal bestimmt, indem die Verschiebung der Grenze in der Zentrifuge gemessen wurde. Gelatine wird an den Teilchen adsorbiert und bildet mit ihrem hohen Wassergehalt eine Art Hydratationschicht. Wenn die Dichte der Schicht als nicht merklich verschieden von der Dichte des Dispersionsmittels angenommen wird, besonders im Vergleich zu der hohen Dichte des Goldkerns,



so können wir den Radius  $R$  des ganzen Systems nach der eben abgeleiteten Gleichung berechnen. Die folgende Tabelle enthält einen Teil der Daten:

Tabelle 31b.

Gelatinekonzentration in %	Scheinbarer Teilchen- radius in $\mu$	Dicke der Hydratations- schicht ( $R - r$ ) in $\mu$
0,0	10,3	0
0,00001	9,5	1,8
0,0001	7,9	7,2
0,001	angeflockt	—
0,004	5,8	22,1
0,01	5,6	24,5

Es ist

interessant, daß die Verbindung von Zentrifugal- und Diffusionsmethoden uns instand setzen, dort noch Schlüsse auf den Hydratationsgrad zu ziehen, wo andere Methoden versagen.

In die Formel für die Reibungskraft im Zentrifugalfeld geht, wie gezeigt wurde, auch die Dichte ein. Dagegen hat sie auf Diffusionsbestimmungen gar keinen Einfluß. Infolgedessen ist es möglich, die Dichte des Teilchens aus Zentrifugier- und Diffusionsversuchen mit demselben Sol zu berechnen. Die Eliminierung von  $r$  aus den Gleichungen

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2 (\rho_p - \rho_d) \omega^2 (t_2 - t_1)}} \quad \text{und} \quad D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

gibt

$$\rho_p = \frac{162 \pi^2 N^2 \eta^3 D^2 \ln \frac{x_2}{x_1}}{R^2 T^2 \omega^2 (t_2 - t_1)} + \rho_d$$

Vielleicht werden uns diese Gleichungen gestatten, Teilchendichten zu bestimmen, wo andere Methoden nicht anwendbar sind. Wenn wir zu der Annahme berechtigt sind, daß das Teilchen aus einem Kern von der bekannten Dichte  $\rho_p$  und einer Hülle von Dispersionsmittel, z. B. Wasser, besteht, so kann auch die Hydratation (oder Solvation) berechnet werden. Ist  $R$  der

Radius des ganzen Teilchens (Kern + Hülle),  $r$  der Radius des Kernes, und  $\rho_a$  die scheinbare, nach der oben gegebenen Formel berechnete Dichte, dann haben wir für die Dicke der Hülle

$$R - r = r \left( \sqrt[3]{\frac{\rho_m - \rho_d}{\rho_a - \rho_d}} - 1 \right).$$

Wenn das Teilchen nicht als aus Kern und Hülle bestehend betrachtet werden darf, sondern wenn man ihm eine amikroskopische, zweiphasige Struktur zuschreiben muß, so kann immerhin das Mengenverhältnis der beiden Phasen gefunden werden. Diese Methode wird sich wahrscheinlich zur Bestimmung der Hydratation von Proteinen als wertvoll erweisen.

### Die elektrokinetischen Erscheinungen.

Im nahen Zusammenhange mit der Adsorption stehen die elektrischen Erscheinungen der Elektromose, die Kataphorese, und ihre Umkehrungen, das Strömungspotential und das Wanderungspotential.

Unter Elektromose versteht man die Wanderung einer Flüssigkeit durch eine Membran, wenn zu beiden Seiten dieser

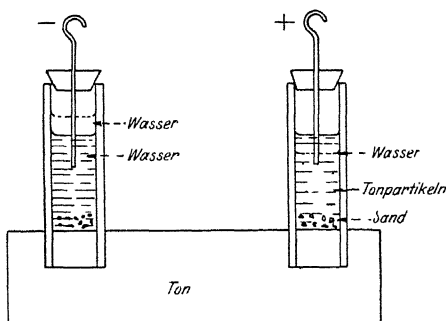


Fig. 90.

Versuchsanordnung von Reuß, die zur Entdeckung der Endosmose und Kataphorese führte.

Membran verschiedenes Potential herrscht. Kataphorese ist die Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld. Pressen wir die Flüssigkeit mittels Druck durch die Membran, so tritt eine Potentialdifferenz, das Strömungspotential, auf. Desgleichen entsteht eine Potential, wenn die Teilchen durch die Flüssigkeit wandern, z. B. unter dem Einfluß der Schwere.

Das Wichtige für den Kolloidchemiker ist, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit zu berechnen ist aus Messungen 1. der Kataphorese, oder 2. des Wanderungspoten-

tials, oder 3. des Spannungsunterschiedes zwischen Diaphragma und Flüssigkeit. Die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit ist der entscheidende Faktor bei der Ausflockung.

Die Elektromose und die Kataphorese wurden beide um 1809 von dem Deutsch-russischen Physiker *Reuß* entdeckt (223). Sein erster Versuch war folgendermaßen angeordnet (Fig. 90): Er nahm ein Stück nassen Ton und drückte zwei offene Glasrohre hinein. In die Röhren brachte er etwas Sand, damit der Ton nicht aufgerührt werden sollte, goß dann Wasser hinein und steckte Elektroden hinein. Wenn er eine Spannung anlegte, sah er, daß der Wasserspiegel in dem Rohr, das den negativen Pol enthielt, anstieg, daß also Wasser in dieser Richtung durch den Ton strömte. Gleichzeitig wanderten Tonteilchen zu der anderen, der positiven Elektrode.

#### Endosmose, endosmotische Ströme, Kataphorese.

Die Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen ist von *Helmholtz* (224) begründet, von *Perrin* (225) und von *Smoluchowski* (226) weiter ausgebildet worden. *Helmholtz* schuf den Begriff der Doppelschicht zur Erklärung dieser Erscheinungen.

Wir betrachten zunächst die Elektromose in einer Kapillare. Wir nehmen an, daß die Oberfläche der Kapillare der Sitz einer negativen Ladung ist, während sich eine positive Ladung in einer gewissen Entfernung  $\delta$  in der Flüssigkeit befindet. Wir haben also eine doppelte

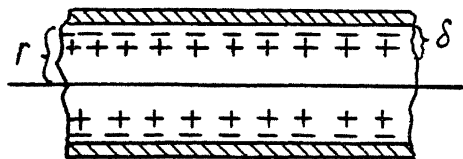


Fig. 91.

Doppelschichten in einer Kapillare  
nach *Helmholtz*.

Elektrizitätsschicht, eine Art elektrischen Kondensator (Fig. 91). Wenn am Ende der Röhre eine Spannung angelegt wird, so muß das geladene Wasser die Wandung entlang gleiten, die endosmotische Strömung erscheint. Wenn die Ladung der Flächeneinheit  $e$  ist und  $E$  die Spannung, so ist die elektrische Kraft, die an der Flächeneinheit angreift, gleich  $eE$ . Die Reibungskraft ist  $\frac{u}{\delta}\eta$ , wo  $u$  die Geschwindigkeit

der Flüssigkeitssäule ist,  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit und  $\delta$  die Dicke der Doppelschicht. Im Gleichgewicht sind beide Kräfte gleich oder

$$e E = \frac{u}{\delta} \cdot \eta.$$

Das Potential des Kondensators, den die Doppelschicht darstellt, ist:

$$p = \frac{4 \pi \delta e}{K},$$

wo  $K$  die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ist. Daher

$$p = \frac{4 \pi \eta u}{K E}.$$

Wenn wir  $p$  durch die endosmotische Strömung ausdrücken wollen, haben wir

$$u = \frac{v}{r^2 \pi},$$

wo  $v$ , die endosmotische Strömung, das Flüssigkeitsvolumen ist, das in der Sekunde durch einen Querschnitt der Kapillare tritt. Also

$$p = \frac{4 \pi \eta v}{r^2 E K}$$

und für ein Bündel von Kapillaren oder ein Diaphragma mit dem gesamten Querschnitt  $q$  haben wir

$$p = \frac{4 \pi \eta v}{q E K}.$$

Nun ist aber

$$E = \frac{i}{\pi r^2 \kappa} = \frac{i}{q \kappa},$$

wo  $i$  die elektrische Stromstärke und  $\kappa$  die Leitfähigkeit der Lösung ist. Daher

$$p = \frac{4 \pi \eta \kappa v}{i K}$$

Eine wichtige Größe ist der endosmotische Druck, der folgendermaßen zu berechnen ist. Im Gleichgewicht muß die endos-

motische Strömung ebenso groß sein wie die hydrostatische Strömung in entgegengesetzter Richtung. Für eine Kapillare gilt die Poiseuillesche Gleichung:

$$v = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l}$$

wo  $P$  der hydrostatische Druck und  $l$  die Länge der Kapillare ist. Für die endosmotische Strömung galt

$$v = \frac{K E r^2 p}{4 \eta}$$

und daher im Gleichgewicht

$$\frac{\pi P r^4}{8 \eta l} = \frac{K E r^2 p}{4 \eta}$$

oder

$$P = \frac{2 p E K l}{\pi r^2}.$$

Die Formel für die Kataphorese kann abgeleitet werden, indem man einfach die flüssige Phase als unbeweglich und die Wandung als beweglich ansieht. Man denke sich der Einfachheit halber ein System, das aus einer flüssigkeitsgefüllten Kapillare und einem inneren, mit der Kapillare konzentrischen Vollzylinder besteht. Wenn eine Spannung den Enden der Röhre anliegt, so strömt die Flüssigkeit endosmotisch in dem ringförmigen Raum zwischen den beiden Zylindern. Jetzt mag die Flüssigkeit ruhen, der innere Zylinder aber beweglich sein. Er wird sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, die der endosmotischen Strömung gleich und entgegengesetzt ist

$$u = \frac{p E K}{4 \pi \eta}$$

oder

$$p = \frac{4 \pi \eta u}{E K}.$$

In diese Formel geht die Größe des Teilchens nicht ein, d. h. die Geschwindigkeit  $u$  der kataphoretischen Wanderung ist unabhängig von der Größe.

Wenn eine Flüssigkeit durch eine Kapillare gepreßt wird, so kann eine Potentialdifferenz, das Strömungspotential, an den Enden der Kapillare beobachtet werden. Sein Betrag ist nach *Helmholtz* und *Smoluchowski*

$$V = \frac{P p K}{4 \pi \eta \kappa},$$

wo  $P$  der Druck ist. Daher

$$p = \frac{4 \pi \eta \kappa V}{P K}.$$

Wenn obige Theorie korrekt ist, so haben wir drei verschiedene Methoden, das Potential der Doppelschicht zu bestimmen: Endosmose, Strömungspotential und Kataphorese.

Eine interessante Prüfung der Theorie ist von *Saxén* ausgeführt worden (227). Er maß Endosmose und Strömungspotential mit demselben Apparat und an denselben Flüssigkeiten. Nach der Theorie muß sein:

$$\frac{V}{P} = \frac{v}{i},$$

weil beide gleich

$$\frac{p K}{4 \pi \eta \kappa}.$$

*Saxén* erhielt die Werte, die in Tabelle 32 angeführt sind; sie bestätigen obige Gleichung.

Tabelle 32.

Endosmotische Versuche von *Saxén*.

Lösung	$\frac{v}{i}$	$\frac{V}{P}$
0,0174 Zn SO <sub>4</sub>	0,360	0,352
0,0261 "	0,382	0,379
0,0348 "	0,346	0,344
0,0195 Cd SO <sub>4</sub>	0,582	0,588
0,0390 "	0,116	0,115
0 0400 Ca SO <sub>4</sub>	0,385	0,385
0,0300 "	0,233	0,237

Fig. 92 zeigt einen Apparat, den *Freundlich* und Mitarbeiter zur Untersuchung des Strömungspotentials benutzt haben (228). Die Flüssigkeit wird durch die Kapillare K von B nach B' gedrückt. Die Enden der Kapillare stehen durch Rohre, die mit KCl-Gelatine gefüllt sind, mit den Kalomelelektroden E und E' in Verbindung. Zur Potentialmessung dient ein Binantelektrometer.

Die Kataphorese ist natürlich die Erscheinung, die den Kolloidchemiker am meisten interessiert. Eine ganze Anzahl ver-

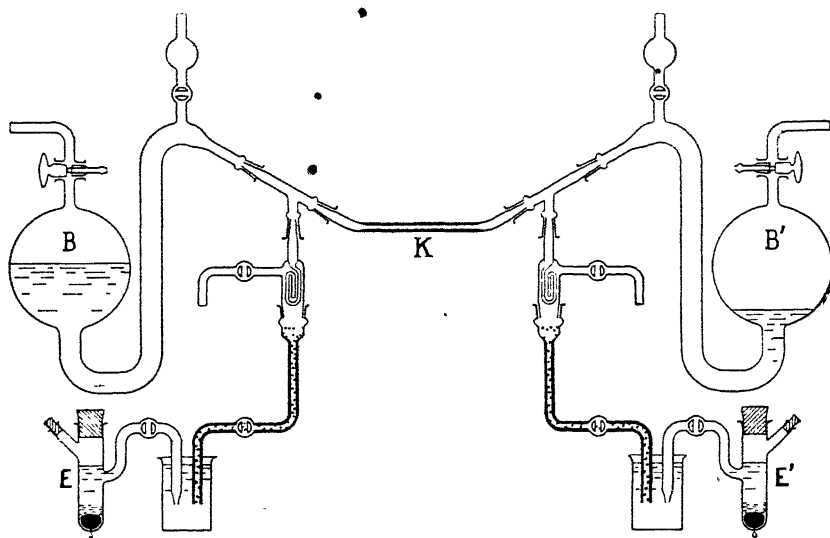


Fig. 92.

Apparat zur Messung von Strömungspotentialen nach *Freundlich*.

schiedener Methoden zu ihrer Messung sind ausgearbeitet worden. Sie lassen sich alle den folgenden Typen zuteilen: 1. Die Wanderung der Grenze zwischen Sol und Dispersionsmittel wird gemessen. 2. Die Konzentrationsänderung der dispersen Phase wird in der Nähe der Grenze gemessen. 3. Die Wanderung des einzelnen Teilchens wird im Ultramikroskop direkt gemessen. Die dritte Methode gilt als die genaueste. Wenn die Teilchen ultramikroskopisch unsichtbar sind, muß natürlich auf die beiden ersten Methoden zurückgegriffen werden.

Fig. 93 zeigt den Apparat von *Burton* (229). Das U-Rohr ist teilweise mit Dispersionsmittel gefüllt; durch den Trichter und

Hahn strömt langsam Sol ein und schichtet sich unter das reine Dispersionsmittel. Platinierte Elektroden werden eingeführt und eine Spannung wird angelegt. Der ganze Apparat wird bei konstanter Temperatur gehalten. Wenn das Sol gefärbt ist, kann die Geschwindigkeit gemessen werden, mit der sich die beiden Grenzen bewegen, und die Geschwindigkeit der Kataphorese berechnet werden, wenn der Potentialfall in der Röhre

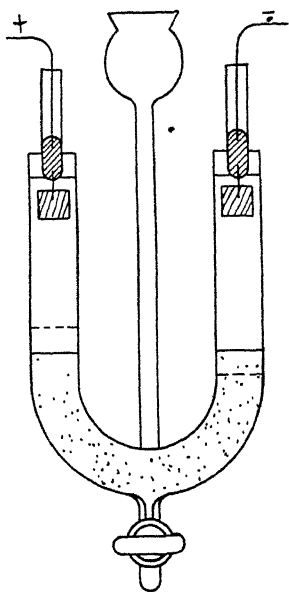


Fig. 93.

Apparat zur Kataphorese  
nach *Burton*.

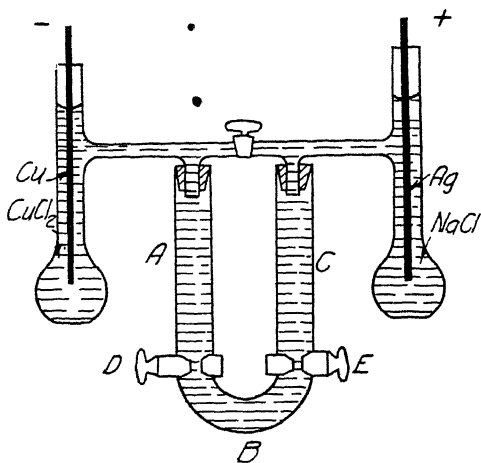


Fig. 94.

Apparat zur Kataphorese nach *Michaelis*.

bekannt ist. Genau werden die Werte nur, wenn die Leitfähigkeit in Sol und Dispersionsmedium gleich sind, eine Bedingung, die bei verdünnten Solen meist erfüllt ist.

Schwierigkeiten entstehen dann, wenn das Sol ungefärbt ist, so daß die Lage der Grenzen nicht zu sehen ist. Mit Hilfe des in Fig. 94 wiedergegebenen, von *Michaelis* angegebenen Apparats kann wenigstens der Sinn der Wanderung bestimmt werden. Das Sol wird in B eingefüllt, Dispersionsmittel in A und C. Der Strom tritt durch reversible Elektroden ein, z. B. Silber in NaCl oder Kupfer in  $\text{CuCl}_2$ . Nach einer Weile Stromdurchgang werden



- die Hähne D und E geschlossen und die Menge des Kolloids in A und C bestimmt. Diese Methode hat bei der Untersuchung von
- Proteinen umfangreiche Anwendungen gefunden. (230)

Es ist schwierig, nach Methode 2 absolute Werte der Kataphorese-Geschwindigkeit zu finden. In Anbetracht der Bedeutung, die den Proteinen jetzt innerhalb der Kolloidwissenschaft zukommt, schien es der Mühe wert, ein Verfahren auszuarbeiten, daß genaue und absolute Werte der kataphoretischen Wandergeschwindigkeit liefert. Der Verfasser, in Gemeinschaft

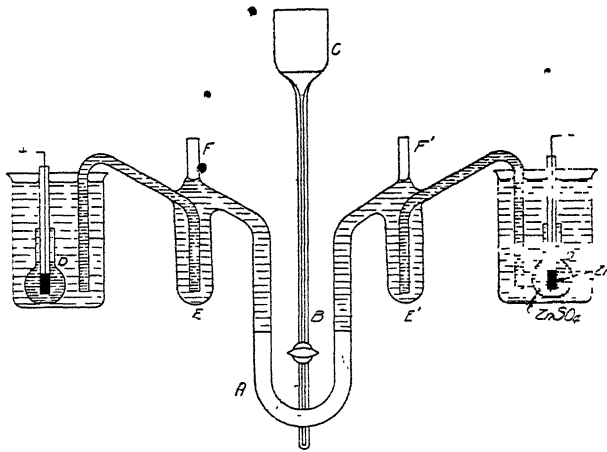


Fig. 95.

Kataphoreserohr zur Fluoreszenzphotographie von Proteinen.

mit *Jette* und *Scott*, benutzte die Eigenschaft der Proteine, im ultravioletten Licht zu fluoreszieren. Eine Modifikation der Methode 1 wurde hierauf gegründet und die Grenze wurde photographiert; ihre Bewegung wurde dann auf den Platten gemessen (231).

In Fig. 95 ist A ein U-Rohr gewöhnlicher Form, mit unten angeschmolzener Kapillare B und Trichter C, in welchem das Sol die Temperatur von A annimmt. Die umkehrbaren Elektroden DD' sind Zinkstäbe, die in gesättigte Zinksulfatlösung tauchen. Die Elektrodenräume sind durch die Zwischengefäße EE' vom U-Rohr getrennt. Die Röhren FF' lassen beim Füllen die Luft entweichen.

Die Kolben, in denen die Elektroden stecken, werden mit gesättigter Zinksulfatlösung gefüllt, der übrige Apparat, bis auf

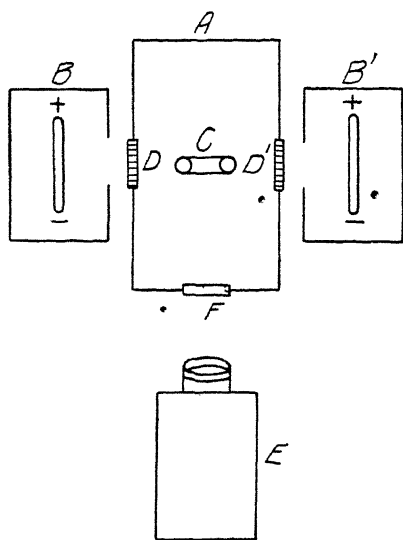


Fig. 96.

Apparat zur Messung der Kataphorese von Proteinen mittels Fluoreszenzphotographie.

den Trichter C, mit einer Pufferlösung von der gewünschten Wasserstoffionen-Konzentration. Die Proteinlösung wird in C gebracht und nach Temperaturengleich langsam in das U-Rohr eingelassen, unter Einwirkung eines leichten, von außen erzeugten Druckes.

Die photographische Vorrichtung ist in Fig. 96 dargestellt. A ist der Luftthermostat, BB' sind die Umhüllungen der Quarz-Quecksilber-Lampen, C ist die kataphoretische Röhre, DD' sind Scheiben aus besonderem Glas und E ist die Kamera. Die Glasscheiben sind Wrattens neue Ultraviolettfilter,

die praktisch nur die Wellenlänge  $\lambda = 366 \mu\mu$  und in geringem

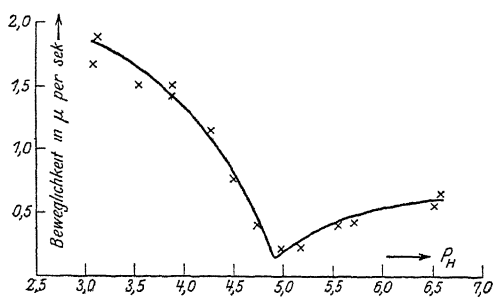


Fig. 98.

Beweglichkeit der Teilchen eines Eieralbuminsols.

Betrage  $\lambda = 334 \mu\mu$  durchlassen. Die Kameralinse ist ein Zeiß - Tessar 1 : 4,5. Um das von den Thermostatwandungen reflektierte ultraviolette Licht von der Kammer abzuschirmen, ist vor der Linse eine 2 mm weite Kammer F mit einer Lösung von 5% HCl

und 5% Chininbisulfat beschickt.

Fig. 97 Tafel II zeigt in a und b die Lage der Proteingrenze

vor und nach Stromdurchgang durch ein Eialbumin, das 0,3% trockenes Albumin in einer Essigsäure-Natriumazetat-Pufferlösung,  $p_H = 3,90$ , enthielt. Der Zeitunterschied zwischen a und b ist 120 Minuten.

Fig. 98 gibt eine Reihe von Messungen der absoluten Teilchenbeweglichkeit in einem solchen Eialbuminsol wieder, wobei  $p_H$  variiert wurde. Die Bestimmungen sind von Scott im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Wisconsin ausgeführt (231b).

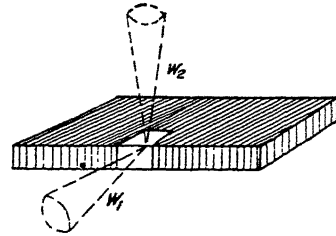


Fig. 99.  
Kataphoresekammer im Spaltultramikroskop.

Wenn die Kataphorese unmittelbar im Ultramikroskop gemessen werden soll, so muß natürlich die Kataphoresenkammer der Art des Ultramikroskops angepaßt werden. Für das Spaltultramikroskop hat Verfasser (232) die Kammer benutzt, die Fig. 99 zeigt. Sie hat zwei Platinelektroden und zwei Fenster  $W_1$  und  $W_2$ , eins für den Beleuchtungs-, das andere für den Beobachtungsstrahl. Die Kammer kann so weit sein, daß die Wandwirkung zu vernachlässigen ist.

Bei Benutzung von Dunkelfeldkondensoren, wie sie die Zeißschen Paraboloid- und Kardioid-Ultramikroskope haben, muß das Sol in einer sehr schmalen Kammer eingeschlossen sein. Es ergeben sich dann gewisse Komplikationen. Schon die ersten Beobachter fanden, daß die Bewegung der Teilchen in verschiedenem Abstand von der Wandung verschieden ist, ja sogar, daß sie sich in der Regel in der Mitte in umgekehrter Richtung bewegen, als in der Nähe der Wandung. Zur Erklärung nahm man an, daß die Ladung der Teilchen von der Wandung einen Einfluß erfährt; aber es ist offenbar, daß diese Erklärung nicht das richtige trifft. In einer so schmalen Kammer muß nicht nur die Wanderung der Teilchen, sondern auch die endosmotische Strömung der Flüssigkeit berücksichtigt werden. Diese geht die Wandung entlang und muß in einem geschlossenen Gefäße eine Gegenströmung in der Mitte erzeugen. Ellis (233) verfolgte mittels direkter Messungen die Verteilung der Geschwindigkeiten in verschiedener Entfernung von der Wandung und fand Kurven

von der Art der in Fig. 100 wiedergegebenen. Ist  $u'$  die Geschwindigkeit des Teilchens relativ zur Wand,  $u$  relativ zur Flüssigkeit, und  $v$  die Geschwindigkeit der Flüssigkeit relativ zur Wand, so haben wir

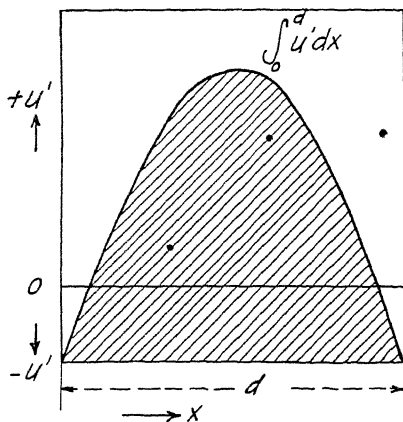


Fig. 100.

Kataphorese in einer engen Kammer.

$$\begin{aligned} u' &= u + v \\ \text{also } u &= u' - v \end{aligned}$$

und integriert über die Kammerbreite  $d$

$$u d = \int_0^d u' dx - \int_0^d v dx.$$

Das zweite Integral muß in einer geschlossenen Kammer 0 sein, also

$$u = \frac{1}{d} \int_0^d u' dx.$$

Aus der Kurve Fig. 100, die  $u'$  als Funktion von  $x$  gibt, kann daher die Geschwindigkeit der Kataphorese berechnet werden. Der Wert des Integrals kann leicht graphisch ausgewertet werden.

Später hat *Smoluchowski* (234) diese Überlegungen weiter geführt und gezeigt, daß Messungen in zwei Punkten genügen, um die Geschwindigkeit des Teilchens relativ zur Flüssigkeit zu berechnen; es ist nicht nötig, die ganze Kurve aufzunehmen. Wählt man als Meßpunkte die Mitte der Kammer und den Punkt  $x = \frac{1}{6} \cdot d$ , so gilt nach *Smoluchowski*

$$u = \frac{3}{4} u'_{1/6} + \frac{1}{4} u'_{1/2}.$$

In einem bestimmten Punkt sind  $u'$  und  $u$  gleich, nämlich in

$$x = d \left( \frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right).$$

*Andersson* und der Verfasser (235) maßen die Kataphorese von Goldteilchen in schmalen Kammern, und wir fanden eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Werten von  $u$ , die

nach *Ellis* und die nach *Smoluchowski* berechnet waren. Wir verwendeten zwei Meßmethoden. Nach dem einen Verfahren photographierten wir den Weg der Teilchen. Der Strom wurde nur

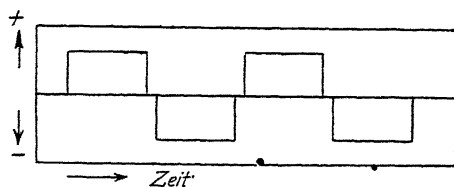


Fig. 101.  
Spannungsverlauf bei der  
ultramikroskopischen Messung der  
Kataphorese.

ganz kurze Zeit geschlossen, um Elektrolyse zu vermeiden. Auf der Platte erscheinen kurze Linien, die die Bahnen der Teilchen abbilden; sie werden ausgemessen, und da die Vergrößerung bekannt ist, ist  $u'$  zu berechnen. Nach dem anderen Verfahren benutzten wir Wechselstrom und beobachteten unmittelbar mit dem Auge. Wenn die Oszillationen rasch genug sind, hat man den Eindruck einer leuchtenden Linie, deren Länge mit Hilfe einer Skala im Okular gemessen wird. Der Wechselstrom wurde mittels eines rotierenden Kommutators erzeugt, Fig. 101 zeigt den Spannungsverlauf. Ein Wechselstrom dieses Typs hat den Vorteil, daß die Spannung während jeder Halbperiode beinahe konstant ist. Fig. 102 zeigt die Konstruktion der Kammer. Zwei Platinfolien AA, 0,01 mm dick, sind mit Picein auf ein Objektglas geklebt und ein Deckglas B wird darüber befestigt, indem es einfach auf die Piceinränder gelegt und schwach erwärmt wird. Nachdem das Sol eingeführt ist, wird die Kammer mit

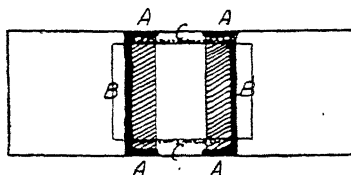


Fig. 102.  
Kataphoresekammer für das  
Kardioidultramikroskop.

Vaselin CC verschlossen. Die Dicke der Kammern wechselte zwischen 64 und 141  $\mu$ . Fig. 103 ist die Gerippskizze des Apparates. Licht von der Bogenlampe A geht durch die Kondensorlinse B, die Wasserkammer C, den photographischen Verschluß D

und den Kardiodiodkondensor E und beleuchtet die Teilchen in der Zelle F. Weiter ist G das Mikroskop, H die Kamera (die entfernt werden kann, wenn direkte Beobachtungen gemacht werden sollen), J die Batterie und K der Kommutator.

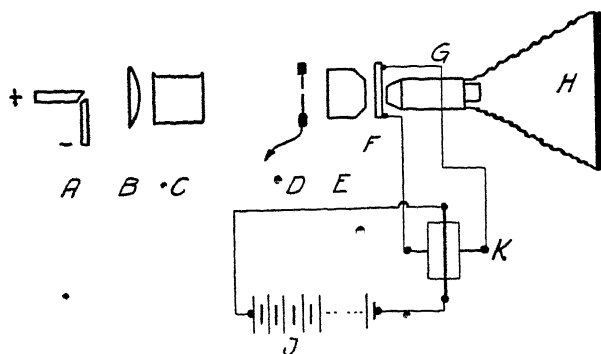


Fig. 103.

Apparat zur ultramikroskopischen Messung der Kataphorese.

den sollen), J die Batterie und K der Kommutator. Fig. 104 ist eine photographische Ansicht der Anordnung. Der Kommutator mit Motor und Geschwindigkeitsregulator ist links auf dem Bilde.

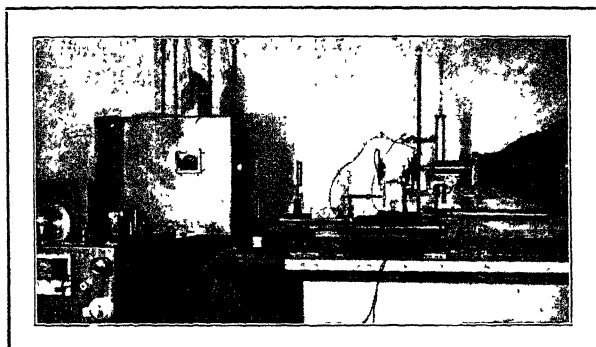


Fig. 104.

Ultramikroskopische Messung der Kataphorese.

Beide Verfahren gaben Werte, die, bei ein- und demselben Sol, recht gut übereinstimmten. Doch ist die Genauigkeit der Wechselstrommethode merklich größer. Tabelle 33 enthält einige Bestimmungen mit Wechselstrom.

Tabelle 33.

Bestimmung der Kataphorese in Goldsol mittels Wechselstrom.  
(11 Perioden/sec.)

Abstand von der Waschung in $\mu$		Verschiebung der Teilchen in Skalenteilen entspr. 2,306 $\mu$	
A	B	A	B
0 = Wand	0 = Wand	-9,7	-10,2
8	8	-1,5	0
12	17	0	+6,2
22	24	+5,2	+9,0
32	28	+9,2	+8,8
38	37	+9,5	+4,0
42	41	+9,0	0
52	46	+7,6	-5,2
58	48	+3,2	-10,2
64		0	
70		-3,7	
76 = Wand		-9,7	

Beweglichkeit berechnet aus

Graphischer Messung der wahren durchschnittlichen Geschwindigkeit		Formel		Formel		Formel	
		$u = \frac{1}{3}u'_0 + \frac{2}{3}u'_{1/2}$		$u = \frac{3}{4}u'_{1/6} + \frac{1}{4}u'_{1/2}$		$u = u'$ bei: $x = d \left( \frac{1}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \right)$	
A	B	A	B	A	B	A	B
1,75	1,60	1,79	1,50	1,79	1,62	1,79	1,74

Fig. 105 gibt eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen Spurlänge  $L'$  und  $x$  für Versuch A. Die theoretische Kurve (gestrichelt), die nach Smoluchowskis Gleichung berechnet ist, fällt nahezu mit der (ausgezogenen) experimentellen zusammen.

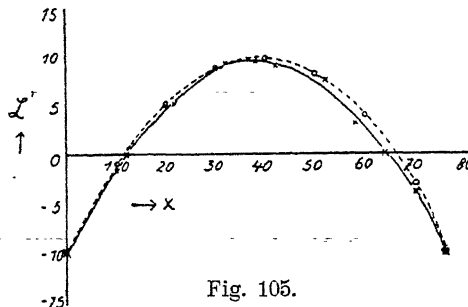


Fig. 105.

Kataphoresekurve in einer engen Kammer.

## Potential und Ladung des Teilchens.

Die zahlreichen experimentellen Untersuchungen der Elektrose, des Strömungspotentials, der Kataphorese haben Ergebnisse gebracht, von denen die folgenden, als wichtig für die Kolloidchemie, herausgegriffen seien: (236)

Einen starken Einfluß auf die Potentialdifferenz haben Elektrolyte. Ein- und zweiwertige Ionen haben ein Maximum der

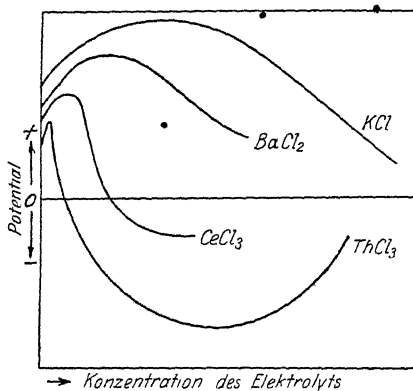


Fig. 106.  
Elektrokinetisches Potential und  
Elektrolytkonzentration.

Wirkung bei ziemlich geringer Konzentration, bei weiterer Erhöhung sinkt die Wirkung ständig. Drei- und vierwertige Ionen haben ihr Maximum so dicht am Nullpunkt, daß es kaum zu beobachten ist. Mit steigender Konzentration sinkt das Potential steil ab, geht dann durch ein Minimum und steigt wieder. Fig. 106 gibt einige solcher Kurven. Wie gewaltig die Wirkung der Ionen mit der Wertigkeit steigt, ist durch Tabelle 34 (*Freundlich*) ver-

deutlicht, die die Konzentration angibt, die das  $\zeta$  der Berührungsfläche Glas—Wasser von 0,089 auf 0,039 Volt herabsetzt.

Tabelle 34.

Wirkung von Kationen verschiedener Wertigkeit auf das elektrokinetische Potential zwischen Glas und Wasser.

Elektrolyt	Millimol Elektrolyt im Liter, die erforderlich sind, um das Potential von 0,089 Volt auf 0,039 Volt herabzusetzen.
K Cl	25
Ba Cl <sub>2</sub>	0,87
Al Cl <sub>3</sub>	0,02
Th Cl <sub>4</sub>	0,015



Diese Resultate geben einen gewissen Einblick in die Natur der Doppelschicht. Maßgebend ist immer die Valenz desjenigen Ions, das der adsorbierenden Phase entgegengesetzt geladen ist. Das deutet an, daß das elektrokinetische Potential von der Adsorption von Ionen herrührt. Die Entstehung der Doppelschicht wird nun leicht verständlich. Wir wissen, daß die beiden Ionen eines Salzes verschieden stark adsorbiert werden, und das bedeutet eine gewisse Trennung der positiven und negativen Ladungen in der Nähe der Oberfläche. Gouy (237) nimmt an, daß die Doppelschicht aus zwei diffusen Schichten von Ionen besteht, dergestalt, daß z. B. die Konzentration der negativen Ionen mit der Entfernung von der Oberfläche zunimmt und die der positiven abnimmt, oder umgekehrt. Er berechnete die Dicke  $\delta$  der Doppelschicht, die einer solchen gemischten Ionenatmosphäre äquivalent wäre, und fand, daß  $\delta$  abnimmt, wenn die Salzkonzentration zunimmt.

Für eine Oberflächenladung  $e = 10$  elektrostatische Einheiten fand er

$$\begin{aligned}\delta &= 0,96 \mu\mu \text{ in } \frac{n}{10} \text{ Lösung} \\ &= 9,6 \mu\mu \text{ in } \frac{n}{1000} \text{ „} \\ &= 1010 \mu\mu \text{ in reinem Wasser.}\end{aligned}$$

In gewöhnlichen Solen würde also die Dicke der Doppelschicht von der Größenordnung einiger  $\mu\mu$  sein.

Das Teilchen mit seiner Doppelschicht kann als ein geladener Kondensator betrachtet werden. Das Potential eines Kondensators, der aus zwei konzentrischen Kugelschalen besteht, ist:

$$p = \frac{e (r_1 - r)}{K r r_1} = \frac{e \delta}{K r (r + \delta)},$$

wo  $r$  der innere,  $r_1$  der äußere Kugelradius ist und  $\delta = r_1 - r$  die Dicke der Doppelschicht. Nun ist

$$p = \frac{4 \pi \eta u}{E K},$$

daher

$$e = \frac{4 \pi \eta r (r + \delta) \cdot u}{E \delta}.$$

Also läßt sich aus Teilchengröße, Doppelschichtdicke, Wanderungsgeschwindigkeit und Viskosität die Teilchenladung berechnen. Die Dicke der Doppelschicht ist nie gemessen worden, aber wir können annehmen, daß die Größenordnung die von *Gouy* berechnete ist. *von Hevesy* (238) hat die Ladung von Goldteilchen verschiedener Größe berechnet, indem er  $p = 0,070$  volt,  $K = 81$ ,  $\delta = 5 \mu\mu$  setzte, und hat folgende Werte erhalten:

Tabelle 35.  
Elektrische Ladung und Größe der Teilchen.

r in $\mu\mu$	Teilchenladung in elektrischen Elementarquanten
1	6
2	14
10	120
24	550
100	8550
240	47000

In gewöhnlichen kolloiden Lösungen ist also die Zahl der Ladungen verhältnismäßig hoch, z. B. bei 10  $\mu\mu$  Radius, eine recht gewöhnliche Größe, gleich 120 Elektronen. Die Beweglichkeit des kolloiden Teilchens,  $\frac{u}{E} = u_1$ , berechnet aus kataphoretischen Versuchen, ist von derselben Größenordnung, wie die der Ionen. Die Beweglichkeit der Natriumionen z. B. ist bei  $18^\circ = 4,4 \cdot 10^{-4}$  cm/sec., ein Wert, der auch bei Solen häufig ähnlich gefunden wird. Sehr große Ionen geringer Valenz, wie die Ionen der höheren Fettsäuren, haben sogar geringere Beweglichkeit als normale Kolloidteilchen. Solche Ionen können mit Kolloidteilchen verglichen werden, deren Ladung teilweise neutralisiert ist.

Es ist offenbar, daß die kataphoretische Wanderung der Teilchen dem Sol eine gewisse Leitfähigkeit verleiht. *Smoluchowski* (239) hat sie berechnet, er findet für ein reines Sol

$$\kappa = \frac{4 \pi \eta \nu r (r + \delta) u_1^2}{N \delta},$$

wo  $\nu$  die Anzahl der Kolloidteilchen in der Volumeneinheit ist,

$r$  der Radius,  $\delta$  der Abstand der Ladungen,  $u_1$  die Beweglichkeit, und  $N$  die Avogadro'sche Konstante.

Wenn wir nach dieser Formel die Leitfähigkeit z. B. für ein Goldsol berechnen, in dem  $r = 10 \mu\mu$ , die Beweglichkeit  $5,2 \cdot 10^{-4}$  und  $\delta = 5 \mu\mu$  gesetzt werden mag, so finden wir die Leitfähigkeit  $k = 1,2 \cdot 10^{-7}$ , was sehr niedrig ist. Meist sind Elektrolyte anwesend und verdecken die Leitfähigkeit der Teilchen, wenigstens in den meisten anorganischen Solen und besonders in Metallsolen, die ziemlich verdünnt sind (240). Man findet immer eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem Reinheitsgrad des Sols. In einigen Fällen ist die Leitfähigkeit des Sols sogar niedriger gefunden worden, als die des Dispersionsmittels. Wenn Quecksilber im oszillatorischen Lichtbogen zerstäubt wird, so nimmt die Leitfähigkeit ab (241), wahrscheinlich deshalb, weil die Quecksilberteilchen die anwesenden Verunreinigungen adsorbieren. (Vgl. S. 31.)

Bei manchen organischen Kolloiden ist die Leitfähigkeit, die von den Teilchen herrührt, beträchtlicher. Sehr interessant sind *Mac Bains* Untersuchungen über Seifenlösungen (242). Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration, die er fand, ist durch die Kurven Fig. 107 für die Kaliseifen verschiedener Fettsäuren dargestellt.

Die niederen Säuren geben Kurven der gewöhnlichen Gestalt, die molare Leitfähigkeit sinkt mit steigender Konzentration, da die Dissoziation zurückgeht. Dagegen zeigen die Seifen der höheren Säuren, etwa von den Laureaten an, ein Minimum der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Konzentration. Der darauf folgende Anstieg rührt wahrscheinlich

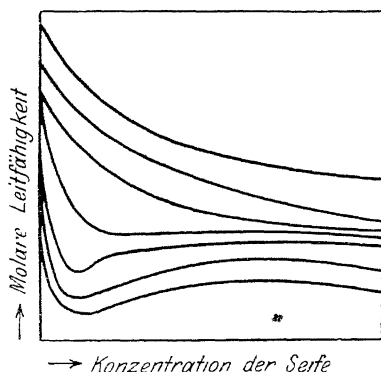


Fig. 107.  
Leitfähigkeit und Konzentration von  
Seifenlösungen.

von der Bildung kolloider Teilchen mit höherer Beweglichkeit als die der Fettsäureionen. Die Beweglichkeit der Anionen ist hier sehr gering, wegen ihrer großen Oberfläche und kleinen Ladung. Wenn sich einige solche Ionen mit undissoziierten

Molekülen zu kolloiden Teilchen aggregieren, so wächst die Zahl der Ladungen im Verhältnis zur Oberfläche und die Beweglichkeit des Kolloids ist daher größer als die der einzelnen Ionen.

Man könnte geneigt sein, die Potentialdifferenz, die der Kataphorese zugrunde liegt, gleich der zu setzen, die die Substanz der Teilchen als Elektrode in einem galvanischen Element aufweisen würde. Ein Metallteilchen in einer sehr verdünnten Lösung eines seiner eigenen Salze sollte dann eine Potentialdifferenz gleich seinem Lösungsdruck zeigen. Diese Ansicht herrschte in der Tat vor einigen Jahren, und *Billiter* versuchte, auf Grund dieser Annahme den absoluten Nullpunkt des Potentials festzustellen (243). Heute wissen wir indessen, daß das Kataphoresenpotential nicht identisch ist mit dem in einer galvanischen Zelle meßbaren Potential zwischen festem Stoff und Lösung. Beweisend ist, daß Zusatz von Ionen, besonders von leicht adsorbierbaren, das elektrokinetische Potential verändert; zum größten Teil dürfte es daher auf die verschieden starke Adsorption der Ionen zurückzuführen sein.

*Freundlich* und seine Mitarbeiter haben dieses Problem etwas zu klären vermocht (244). Sie haben das Potential zwischen Teilchen und Flüssigkeit statisch gemessen und das elektrokinetische Potential derselben Substanzen bestimmt. Z. B. wurde ein Glasrohr, das am Ende in eine sehr dünne Kugel ausgeblasen war, mit einer Elektrolytlösung gefüllt und in eine Lösung gesenkt. Das Innere der Glaskugel wird mittels eines Platindrahtes mit einem Pol eines Elektrometers verbunden, die äußere Flüssigkeit über eine umkehrbare Kalomelelektrode mit dem anderen Pol. So wurde die Potentialdifferenz zwischen dem Inneren des Glases und der äußeren Flüssigkeit gemessen. Außerdem maß *Freundlich* das elektrokinetische Potential derselben Glassorte als Strömungspotential in einer Kapillare. Es ergab sich, daß das statische Potential oder die Phasengrenzkraft zwischen Glas und Flüssigkeit höher ist als das elektrokinetische Potential, und daß die erste durch kleine Ionenzusätze nicht verändert wird, die hingegen von großem Einfluß auf das zweite sind.

Um diesen Unterschied zu erklären, nahm *Smoluchowski* an (245), daß bei der Bewegung des Teilchens Flüssigkeit mitgeführt wird, und daß daher die bei der Kataphorese gemessene Poten-

tialdifferenz diejenige zwischen einem Punkt in der Flüssigkeit und dem Unendlichkeitspunkt ist. So erklärt sich, daß geringe Salzzusätze das elektrokinetische Potential ändern können, ohne das andere zu ändern, ja daß sie sogar das Zeichen des Potentials umkehren können, wie Fig. 108 verdeutlicht. Hier bedeutet die Abszisse die Entfernung von der Teilchenoberfläche, die Ordinate das Potential. Nehmen wir nun an, daß wir bei der Kataphorese nur das

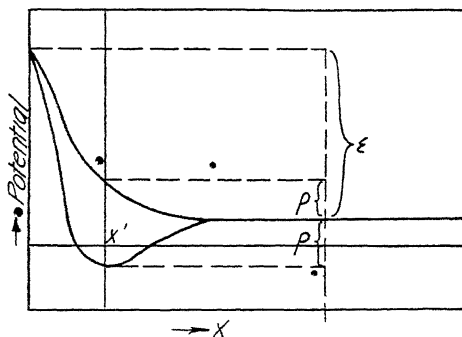


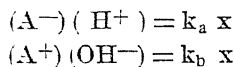
Fig. 108.

Potential zwischen  $x'$  Potential und Entfernung von der Oberfläche. und  $x$ , nicht zwischen 0 und  $x$  messen, so verstehen wir leicht, daß es kleiner und selbst von umgekehrten Zeichen sein kann als das statisch gemessene Potential. Gewöhnlich ist das elektrokinetische Potential nur etwa  $\frac{1}{10}$  des statischen.

### Der isoelektrische Punkt.

Wenn die Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeitsschicht, die das Teilchen um sich verdichtet hat, und der äußeren Flüssigkeit Null ist, so befindet sich das Teilchen am sogenannten isoelektrischen Punkt. Die gebräuchlichste Art, ihn zu erreichen, besteht im Zusatz von Elektrolyten, und zwar solchen, deren dem Teilchen entgegengesetzt geladenes Ion von diesem vorzugsweise adsorbiert wird. Wenn das Teilchen selbst Ionen abspalten kann, kann das Nullpotential oder der isoelektrische Punkt auch durch Veränderung der Dissoziation des Teilchens erreicht werden. Wenigstens behauptet dies *Michaelis* von der Mehrzahl der Proteine. Seine Theorie des isoelektrischen Punktes ist auf diesem Gebiete viel beachtet worden (246).

Wenn wir einen amphoteren Elektrolyten haben mit den Säure- und Basendissoziationskonstanten  $k_a$  und  $k_b$ , so gilt



wo  $(A^-)$  die Konzentration der ampholyten Anionen,  $(A^+)$  der ampholyten Kationen und  $x$  des undissoziierten Anteils ist. *Michaelis* definiert nun den isoelektrischen Punkt als denjenigen Punkt, in dem die Konzentration der Anionen und Kationen des Ampholyten gleich ist, also:

$$\frac{(H^+)}{(OH^-)} = \frac{k_a}{k_b}.$$

Da nun  $(H^+)(OH^-) = k_w$ , die Dissoziationskonstante des Wassers ist, so folgt

$$(H^+) = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w}$$

als Definition der Wasserstoffionenkonzentration beim isoelektrischen Punkt von *Michaelis*.

Wir müßten also aus den Dissoziationskonstanten der dispersen Phase die Wasserstoffionenkonzentration beim isoelektrischen Punkt berechnen können. Leider ist es nie möglich gewesen, die Probe zu machen, denn in keinem Falle kennen wir beide Dissoziationskonstanten. Es ist nie bewiesen worden, daß der isoelektrische Punkt von *Michaelis* mit dem elektrokinetischen isoelektrischen Punkt identisch ist.

*Michaelis* leitet aus seiner Definition weiter ab, daß der undissoziierte Teil des Ampholyten beim isoelektrischen Punkt ein Maximum haben muß. Wenn  $\frac{x}{(A)} = \rho$  dieser undissoziierte Rest ist, wo  $(A)$  die Gesamtkonzentration des Ampholyten ist, so gilt:

$$x = (A) - (A^+) - (A^-)$$

und

$$\frac{x}{(A)} = \rho = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{(H^+)} + \frac{k_b}{k_w} \cdot (H^+)}.$$

Differenzieren wir den Nenner und setzen wir die Ableitung gleich 0, so haben wir

$$-\frac{k_a}{(H^+)^2} + \frac{k_b}{k_w} = 0 \text{ oder } (H^+) = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w},$$

welch letzterer Ausdruck die Bedingung des isoelektrischen Punktes war.

Nun ist in allen Fällen, die wir kennen, die Löslichkeit des

undissoziierten Ampholyten geringer als die Löslichkeit seiner Ionen, der Ampholyt müßte also im isoelektrischen Punkt ein •Löslichkeitsminimum zeigen. Bei Ampholyten, die molekular in Lösung gehen, scheint diese Beziehung sich zu bestätigen. Aber bei den Proteinen, wo wir nicht wissen, ob eine Löslichkeit im üblichen Sinne des Wortes existiert, erscheint die Anwendung der Gleichung gewagt. Es wäre eine interessante Aufgabe, festzustellen, ob oder wann der isoelektrische Punkt von *Michaelis* mit dem elektrokinetischen isoelektrischen Punkt identisch ist. *Michaelis* hebt hervor, daß die Form der Kurve, die die Beziehung zwischen  $\epsilon$  und  $p_H$  darstellt ( $p_H$  ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration), durch das Produkt  $k_a \cdot k_b$

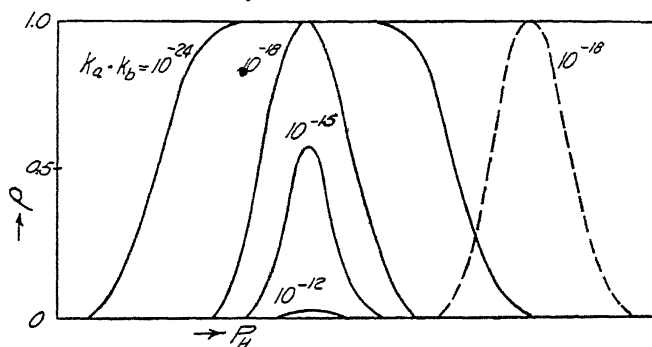


Fig. 109.  
Ionisation eines Ampholyten.

bestimmt ist. Wenn sich  $k_a$  ändert,  $k_b \cdot k_b$  aber konstant bleibt, bewegt sich die Kurve nur die Abszissenachse entlang. Wenn  $k_a \cdot k_b$  größer als  $10^{-12}$  ist, ist der undissoziierbare Rest so klein, daß der isoelektrische Punkt nicht beobachtet werden kann, ist  $k_a \cdot k_b$  andererseits kleiner als  $10^{-18}$ , so ist der Ampholyt in einem weiten Gebiet der Wasserstoffionenkonzentration vollständig undissoziiert (Fig. 109). Danach müßte ein sehr schwach dissoziierter Ampholyt in Kolloidform in einem weiten Gebiete isoelektrisch sein, ein stark dissoziierter Ampholyt dagegen müßte praktisch überhaupt kein isoelektrisches Verhalten zeigen. *Michaelis* glaubt, daß die Dissoziation aller Proteine zwischen  $k_a \cdot k_b = 10^{-12}$  und  $10^{-18}$  liegt, weil sie bei der Kataphorese recht gut definierte isoelektrische Punkte zeigen. Aus den angeführten Gründen ist dieser Schluß nicht sicher.

Wir wissen sehr wenig über die Dissoziation der Proteine. Bei einigen kann das Verhältnis der Konstanten durch Bestimmung des isoelektrischen Punktes nach der Gleichung berechnet werden

$$(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w},$$

aber wir haben kein Mittel, ihr Produkt zu bestimmen. Gewisse Annahmen lassen eine Schätzung der Größenordnung dieses Produktes zu, aus der folgt, daß es meistens wirklich zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-18}$  liegt.

*Michaelis'* Theorie des isoelektrischen Punktes der amphoteren Elektrolyte beruht auf der Annahme, daß die H- und OH-Ionen allein den isoelektrischen Punkt bestimmen. Wir wissen aber aus Kataphoresebeobachtungen, daß er auch von der Gegenwart anderer Kolloide abhängt. Das mahnt zur Vorsicht bei Anwendung der Theorie.

### Osmose und Membrangleichgewicht.

Wir haben die Osmose bereits im Zusammenhang mit der Brownschen Bewegung besprochen, aber ohne Berücksichtigung der adsorbierten Ionen und Moleküle. Wir sahen, daß in verdünnten Solen der osmotische Druck, ohne Hilfe von Membranen gemessen — mittels der Brownschen Bewegung, des Sedimentationsgleichgewichtes und der Diffusion — der einfachen Formel  $p = \frac{RT}{N} \cdot n$  folgt, wo  $n$  die Teilchenzahl in der Volumeneinheit ist.

Wenn wir dagegen den osmotischen Druck mit Hilfe von Membranen messen, machen sich die anwesenden Kristalloide, die adsorbierten Ionen und die vom Teilchen abgespaltenen Ionen, sehr bemerkbar.

Wenn ein Sol vom Dispersionsmittel durch eine Membran getrennt ist, die für das Dispersionsmittel durchlässig, für die Teilchen undurchlässig ist, so tritt eine osmotische Strömung auf — aber es ist schwer zu sagen, ob er nur von der Gegenwart der Teilchen herrührt, oder ob andere Faktoren hineinspielen. Ein Faktor, auf dessen mögliche Bedeutung hingewiesen worden ist, ist die *Quellung* (247). Wenn die Teilchen als Gelstücke betrachtet werden dürfen, so könnte der Quelldruck in den Aus-



- druck für den gesamten osmotischen Druck eingehen, und da der Quellungsdruck eines Gels gewöhnlich eine Exponentialfunktion der Konzentration ist, so würde gelten

$$p = \frac{RT}{N} \cdot n + P_0 \cdot c_g^k,$$

wo  $P_0$  und  $k$  Konstanten sind und  $c_g$  die Gelkonzentration. Indessen fehlen über diesen Punkt noch experimentelle Untersuchungen.

Eine andere wichtige Erscheinung beobachtet man, wenn ein Sol und das Dispersionsmittel durch eine Membran getrennt sind und ein oder mehrere Elektrolyte anwesend sind. Man beobachtet dann das sogenannte *Donnansche Gleichgewicht* (248, 249). Angenommen, ein Gefäß sei durch eine Membran in zwei Teile geteilt und auf der einen Seite befinde sich die Lösung eines Elektrolyten  $\text{Na}^+\text{R}^-$ , dessen Kationen durch die Membran diffundieren, die Anionen aber nicht, auf der anderen Seite befinde sich eine Natriumchloridlösung. Man könnte meinen, daß Gleichgewicht herrschen muß, wenn die Konzentration des NaCl auf beiden Seiten gleich ist, aber eine nähere Überlegung zeigt, daß das nicht richtig sein kann. Beide Hälften des Gefäßes müssen elektrisch neutral sein. Da nun auf einer Seite der Membran negative Ionen vorhanden sind, die nicht hindurchgehen können, so würde eine gleichmäßige Verteilung der NaCl-Moleküle eine ungleichmäßige Verteilung der Ladungen bedeuten. Die Gleichgewichtsbedingung ist von *Donnan* entwickelt worden. Die Ionenverteilung muß derart sein, daß bei Überführung einer unendlich kleinen Menge von  $\delta\eta$  Mol Na-Ion und  $\delta\eta$  Mol Cl-Ion aus Teil 1 in Teil 2 die geleistete Arbeit Null ist. Bezeichnen die Indices 1 und 2 die Ionenkonzentrationen auf beiden Seiten, so haben wir

$$\delta\eta RT \ln \frac{(\text{Na}^+)_2}{(\text{Na}^+)_1} + \delta\eta RT \ln \frac{(\text{Cl}^-)_2}{(\text{Cl}^-)_1} = 0.$$

Das kann nur der Fall sein, wenn

$$\frac{(\text{Na}^+)_2}{(\text{Na}^+)_1} = \frac{(\text{Cl}^-)_1}{(\text{Cl}^-)_2}$$

oder

$$(\text{Na}^+)_1 \cdot (\text{Cl}^-)_1 = (\text{Na}^+)_2 \cdot (\text{Cl}^-)_2.$$

Diese Bedingung muß erfüllt sein, wenn Membrangleichgewicht herrschen soll.

Statt eines Elektrolyts NaR mit nicht diffundierbarem Anion R können wir ein Kolloid haben, dessen nicht diffundierbare Teilchen eine Ladung tragen, während die entgegengesetzte Ladung diffundierbaren Ionen anhaftet. Daher muß das *Donnan'sche* Gleichgewicht immer berücksichtigt werden, wenn der osmotische Druck von Solen an halbdurchlässigen Membranen gemessen wird.

Sei die ursprüngliche Konzentration auf der einen Seite  $c_1$ , auf der anderen  $c_2$ , und sei  $x$  die Konzentration der Ionen, die durch die Membran diffundiert sind, so ist der osmotische Druck auf Seite 1:

$$p = RT (2 c_1 + 2 x) - RT (2 c_2 - 2 x)$$

oder

$$p = 2 RT (c_1 - c_2 + 2 x).$$

Suchen wir die Beziehung zwischen  $p$ , dem osmotischen Druck im Gleichgewicht, und  $p_0$ , der bei Abwesenheit von Elektrolyten vorhanden wäre, so haben wir:

$$p_0 = 2 RT c_1$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{c_1 - c_2 + 2 x}{c_1}.$$

Der Wert von  $x$  kann durch das *Donnan'sche* Gleichgewicht ausgedrückt werden

$$(c_2 - x)^2 = x (c_1 + x)$$

oder auch  $x$  aufgelöst

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2 c_2}.$$

Daher

$$\frac{p}{p_0} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2 c_2}.$$

Wenn die Menge des Kolloids groß gegen die Menge der Elektrolyte ist, also wenn  $c_1 \gg c_2$ , erhalten wir

$$\lim \frac{1 + \frac{c_2}{c_1}}{1 + 2 \frac{c_2}{c_1}} = 1.$$

- Dann ist der osmotische Druck derselbe, als ob keine Salze anwesend wären. Ist umgekehrt die Konzentration der Elektrolyte groß gegen die des Kolloids, d. h. ist  $c_1 \ll c_2$ , so gilt

$$\lim \frac{\frac{c_1}{c_2} + 1}{\frac{c_1}{c_2} + 2} = \frac{1}{2}.$$

D. h. der osmotische Druck des Kolloids ist nur halb so groß, wie man erwarten würde, man hat nur den osmotischen Druck des nicht diffundierenden Teiles.

Eine andere Folge des Membrangleichgewichtes ist, daß eine Potentialdifferenz zu beiden Seiten der Membran vorhanden sein muß, wegen der ungleichen Verteilung der Ionen. Angenommen die Lösung enthalte den „kolloiden Elektrolyten“  $RCl$  und daneben  $HCl$  und die Potentialdifferenz werde durch eine in bezug auf  $Cl$ -Ion umkehrbare Elektrode gemessen. Dann gilt für die Potentialdifferenz:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{(Cl^-)_2}{(Cl^-)_1}.$$

Wird die Potentialdifferenz mittels einer Wasserstoffelektrode gemessen, so gilt:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)_2}{(H^+)_1}.$$

Nun gibt das *Donnansche* Gleichgewicht:

$$\frac{(Cl^-)_2}{(Cl^-)_1} = \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2},$$

daher

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{(Cl^-)_2}{(Cl^-)_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)_1}{(H^+)_2}.$$

Das *Donnansche* Gleichgewicht ist in einigen Fällen angewandt worden, wo man noch zweifeln kann, ob die Anwendung erlaubt ist.

*Procter* und *Wilson* haben das Verhalten der Gele durch die Annahme zu erklären versucht, daß die Quellung durch das *Donnansche* Gleichgewicht geregelt wird. *Loeb* hat das *Donnansche* Gleichgewicht auf Proteinsole angewandt. Sie halten für

das wesentliche beim *Donnanschen* Gleichgewicht, nicht daß eine regelrechte Membran vorhanden ist, sondern daß ein bestimmter Teil der anwesenden Ionen nicht diffundierend in bezug auf andere Ionen ist. Die nicht diffundierenden Ionen stören die Elektroneutralität und alsobald stellt das *Donnansche* Gleichgewicht sich ein. *Procter* und *Wilson* nehmen an, daß elektrische Ladungen an den Porenwänden der Gele haften und daß damit die Bedingung für das *Donnansche* Gleichgewicht gegeben ist. In der Tat ist die Struktur der meisten, besonders der Proteingele, so fein, daß im Innern des Gels eine wohldefinierte, von der außerhalb des Gels herrschenden verschiedene Konzentration des diffusiblen Ions herrschen mag, und es ist daher wohl möglich, daß wir wirklich das *Donnansche* Gleichgewicht auf die Quellung anwenden dürfen. (250, 251)

Dagegen stößt die Anwendung auf einzelne Teilchen im Sol, wie sie *Loeb* versucht hat, auf gewisse, noch nicht überwundene

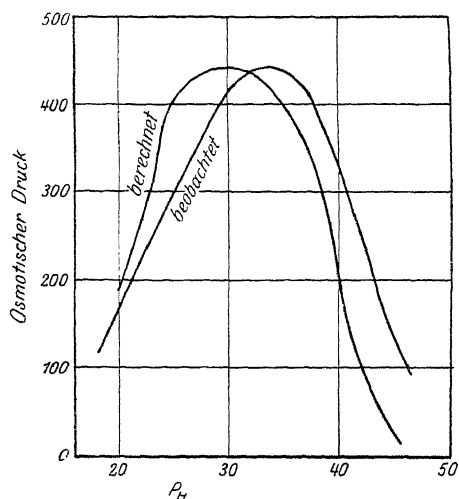


Fig. 110.  
Osmotischer Druck und  $p_H$  eines  
Proteinsols.

Schwierigkeiten. Die wichtigste ist die, daß die beiden Gebiete verschiedener Konzentration keine greifbare Bedeutung haben.

*Loeb* hat den osmotischen Druck von Gelatinesolen an Kollodiummembranen gemessen und hat seine Resultate mit einiger Annäherung mittels des

*Donnanschen* Gleichgewichts ausdrücken können (252) (Fig. 110).

*Sørensen* (253) hat den osmotischen Druck von Eieralbumin beim isoelektrischen Punkt in Gegenwart einer großen Menge

Ammoniumsulfat gemessen und hat gefunden, daß er mit steigender Salzkonzentration abnimmt. Die Bedingungen waren die, bei denen nach *Donnans* Formel nur der Druck der nicht diffundierenden Teilchen gemessen wird, und zwar in der ganzen Ver-

suchsreihe. Die Abnahme des osmotischen Druckes deutete auf Abnahme des Dispersitätsgrades.

Die einzigen Messungen von osmotischem Druck an halbdurchlässigen Membranen, die zu einigermaßen sicheren Werten des Molekulargewichtes und der Teilchengröße eines Kolloids geführt haben, sind *Hufners* Messungen an Hämoglobin. Die osmotischen Messungen ergeben das Molekulargewicht 16 300, während chemische Überlegungen zu 16 700 führen. Hieraus folgt ein Teilchenradius von etwa  $1,7 \mu\mu$  (254).

*Loeb* hat aus Messungen des Membranpotentials Schlüsse auf die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit in Proteinsolen zu ziehen versucht (255). Ein Gelatinesol von bestimmtem  $p_H$  befand sich in einem Kollodiumbeutel, der in Salzsäure von demselben  $p_H$  tauchte, und die Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenseite wurde gemessen. *Loeb* hielt sie zuerst für identisch mit dem elektrokinetischen Potential, das die Stabilität der meisten Sole bestimmt. Später hat er aber neue Messungen durchgeführt, bei denen das Membranpotential und die Kataphorese an denselben Solen bestimmt wurden, und die Werte erwiesen sich als nicht identisch. Eine gewisse Annäherung war aber zu erkennen, und es scheint, daß bei Proteinen diese beiden Potentiale näher zusammenhängen als bei anorganischen Solen (256). *Loeb's* Beobachtungen deuten ferner darauf hin, daß Ionen, die das Kataphoresepotential beeinflussen, hier auch das Membranpotential in einem gewissen Betrage beeinflussen.

### Innere Reibung.

Auch die innere Reibung hängt mit dem Oberflächenfeld des Teilchens zusammen und ist an kolloiden Systemen viel studiert worden. *Einstein* hat eine Formel abgeleitet (257), nach der die Viskosität des Sols gleich derjenigen des Dispersionsmittels ist, multipliziert mit dem Faktor  $1 + 2,5 V$ , also

$$\eta_s = \eta_m (1 + 2,5 V),$$

wo  $V$  das Volumen der Teilchen bedeutet, die in 1 ccm Sol enthalten sind. Nach dieser Formel wäre die Viskosität eines Sols unabhängig von der Größe der Teilchen, nur abhängig von ihrem totalen Volumen. Die Messungen zeigen aber, daß Veränderun-

gen des Sols starke Veränderungen der inneren Reibung nach sich ziehen, und in einigen Fällen hat sich zeigen lassen, daß sie mit der Größe der Teilchen variiert. So fand *Odén* bei Schwefelsolen einen verschiedenen Verlauf der Kurven, die die Viskosität als Funktion der Schwefelkonzentration geben, je nach Teilchengröße (258). Fig. 111 zeigt zwei solche Kurven, die eine für ein Sol von etwa 10  $\mu\mu$  und die andere für 100  $\mu\mu$  Teilchendurchmesser. Bei gleicher Konzentration ist die Viskosität des feinkörnigen Sols größer als die des grobkörnigen.

*Smoluchowski* (259) hat theoretisch gezeigt, daß eine Ladung der Teilchen, d. h. eine Potentialdifferenz zwischen Teilchen und

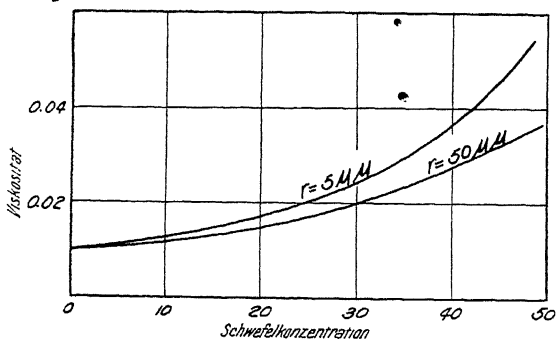


Fig. 111.

Viskosität von Schwefelsolen.

Flüssigkeit, die Viskosität erhöhen muß. Das Glied  $2,5 V$  in *Einsteins* Formel ist mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren

$$\eta_s = \eta_m \left[ 1 + 2,5 V \left\{ 1 + \frac{1}{\kappa \eta_m r^2} \left( \frac{K p}{2 \pi} \right)^2 \right\} \right].$$

Aber diese Formel ist nie experimentell geprüft worden.

Die innere Reibung der Proteinsole ist stark von verschiedenen Faktoren abhängig, vor allem von dem  $p_H$  oder Wasserstoffionenkonzentration. Sie hat ein Minimum am isoelektrischen Punkt und je ein Maximum zu beiden Seiten (260). Wir wissen zu wenig über die Veränderungen des Proteinteilchens bei wechselndem  $p_H$ , um uns über die Bedeutung dieser Viskositätsänderungen klar zu sein. Nach der Auffassung von *Pauli* soll die Änderung der inneren Reibung von tatsächlichen Änderungen

des Teilchenvolumens herrühren, das mehr oder weniger Wasser um sich herum verdichtet — also von Änderungen der Hydratation (261). Dann würde, nach *Einsteins* Formel, die Viskosität mit wachsendem Volumen zunehmen. *Hatschek* hat dieselbe Erklärung für das Verhalten der *Odénschen* Schwefelsole verschiedenen Dispersitätsgrades vorgeschlagen (262).

*Loeb* stellt sich vor, daß die Teilchen in Proteinsolen kleine Gelklumpen sind und daß die Änderungen der Viskosität von der Quellung dieser Klümpchen herrührt. Er glaubt, daß der Betrag der Quellung und daher auch der Viskosität nach der *Donnan-*schen Gleichgewichtsformel berechnet werden kann (263).

Wenn man die innere Reibung von Kolloiden zu messen versucht, so findet man sie oft, besonders bei Proteinen, nicht sehr gut definiert. Wenn man mit einem gewöhnlichen Viskosimeter arbeitet, bei dem das Sol durch eine Kapillare fließt, so ist der gefundene Wert abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (264). Mit einem von *Couette* angegebenen Apparat läßt sich die Viskosität bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit messen. Das Prinzip ist in Fig. 112 verdeutlicht. Der Metallzylinder A hängt am Draht B innerhalb eines zweiten Zylinders D, der die zu untersuchende Flüssigkeit enthält. D kann von einem Motor mit verschiedener Geschwindigkeit in Drehung versetzt werden. Der innere Zylinder wird sich dann um einen bestimmten Winkel drehen, der an dem Spiegel H mit Skala und Fernrohr abgelesen wird. Im Gleichgewicht muß die Torsionskraft des Drahtes der Reibungskraft gleich sein, die ihrerseits der Viskosität und der Winkelgeschwindigkeit von D proportional sein soll. Nach Messungen von *Hatschek* bestätigt sich diese Beziehung bei Wasser, aber nicht bei Gelatinesolen. Hier nimmt die Viskosität mit wachsender Winkelgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert ab.

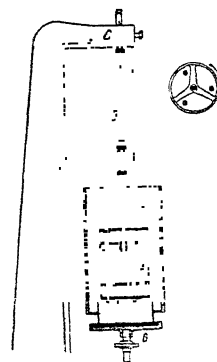


Fig. 112.  
Viskosimeter nach  
*Couette*.

Es ist schwer zu erklären, warum die Viskosität von der Rotationsgeschwindigkeit abhängt; wahrscheinlich bildet sich spontan ein Netzwerk von Gel, das durch die Bewegung zerstört wird. Eine Abänderung des *Couetteschen* Apparates, von *Sheppard* kon-

struiert, wird im Eastman Kodak Laboratorium benutzt, um Gelatinsole für photographische Zwecke zu prüfen. (266)

### Flockung.

Die Flockung oder Koagulation ist eine der wichtigsten Erscheinungen der Kolloidchemie und sehr charakteristisch für den kolloiden Zustand. Unter Flockung verstehen wir die Zusammenballung der Teilchen der dispersen Phase zu sekundären Einheiten von verschiedener Größe und Struktur. Diese Einheiten können reversibel oder irreversibel sein. Im ersten Augenblick ist die Flockung wahrscheinlich immer reversibel, aber oft verwachsen die Teilchen sehr rasch so fest miteinander, daß ihre Verbindung nicht zerrissen werden kann, ohne daß auch die Einzelteilchen zerstört werden. In Hinsicht auf die Flockung unterscheiden wir lyophobe und lyophile Sole (267), bzw. hydrophile und hydrophobe, wenn Wasser das Dispersionsmittel ist. Hydrophob bedeutet, daß die Teilchen das Wasser „hassen“, daß sie nur wenig Affinität zu Wasser haben und durch Salzzusatz leicht ausgeflockt werden. Der Ausdruck hydrophil bedeutet, daß die Teilchen das Wasser „lieben“, daß das Sol von Elektrolyten nicht leicht ausgeflockt wird. Es gibt keine scharfe Grenze zwischen diesen beiden Klassen, aber für die Extreme sind sie recht charakteristisch. (268)

### Hydrophobe Sole.

Wir betrachten zunächst die Flockung der hydrophoben Sole. Hier ist die Elektrolytwirkung der vorherrschende Zug. Bei der Betrachtung der elektrokinetischen Erscheinungen haben wir die Vorstellung entwickelt, daß die Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind. Es hat sich gezeigt, daß die elektrokinetische Potentialdifferenz nahe mit der Flockung zusammenhängt. Wir erinnern uns, daß diese Potentialdifferenz durch Salzzusatz verändert und bisweilen sogar umgekehrt wird. Die Sole verlieren dann meistens von einer bestimmten Potentialdifferenz abwärts ihre Stabilität und koagulieren (269). Die dieser Potentialdifferenz entsprechende Elektrolytkonzentration heißt der Flockungswert. In Fig. 113 stellen die schraffierten Flächen die Gebiete dar, in denen das Sol beständig ist. Man sieht, wie das Sol unbeständig wird, wenn das Potential durch Salzzusatz



auf einen bestimmten Wert gefallen ist, und wie es wieder beständig ist, wenn durch weiteren Zusatz derselbe Wert von entgegengesetztem Zeichen erreicht ist. Verschiedene Elektrolyte haben etwa die gleiche ausflockende Wirkung, wenn ihre Konzentrationen so gewählt sind, daß sie die Potentialdifferenz auf denselben Beitrag bringen (270). Das bedeutet, daß zur Flockung der hydrophoben Sole die Herabsetzung des elektrokinetischen Potentials auf einen bestimmten Wert notwendig ist, gleichgültig, durch welche Ionen sie erreicht wird.

Beim Vergleich von Salzen mit Ionen verschiedener Wertigkeit findet man, daß die Ionen von hoher Valenz eine weit stärkere flockende Wirkung ausüben, als dem Ladungszuwachs proportional ist (16). *Freundlich* gibt hierfür folgende Erklärung (271): Die Verminderung des elektrokinetischen Potentials und die Flockung beruhen beide auf Adsorption von Ionen, die eine dem Teilchen entgegengesetzte Ladung tragen. Wenn ein negativ geladenes Sol, wie  $As_2S_3$ , mit einer Reihe anorganischer Salze steigender Valenz, z. B.  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ThCl_4$ , versetzt wird, so nimmt *Freundlich* an, daß äquimolare Mengen der Kationen adsorbiert werden. Fig. 114 stelle die allen gemeinsame Ad-

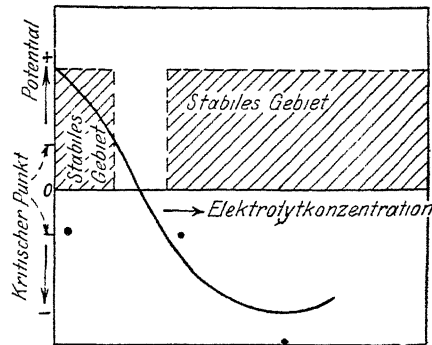


Fig. 113.  
Elektrokinetisches Potential und Stabilität.

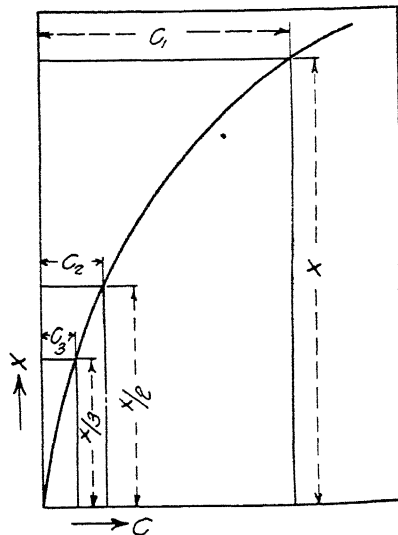


Fig. 114.  
Beziehung zwischen Adsorption und Koagulation.

sorptionskurve dar. Um das Potential gleichmäßig herabzudrücken, müßten dagegen gleiche Ladungen adsorbiert werden, für  $x$  einwertige Ionen,  $\frac{x}{2}$  zweiwertige,  $\frac{x}{3}$  dreiwertige,  $\frac{x}{4}$  vierwertige. Berechnen wir aus der Adsorptionskurve die Konzentrationen  $c_1, c_2, c_3, c_4$ , die diesen Adsorptionen entsprechen, so sehen wir, daß sie viel steiler abfallen, als der Wertigkeit proportional ist. Nun haben neuere Messungen von *Odén* gezeigt, daß die Ionen zwar nicht genau, aber doch angenähert äquimolar adsorbiert werden, so daß *Freundlich's* Theorie in der Hauptsache die Erscheinungen zu erklären geeignet ist.

*Freundlich* hat auch gezeigt, daß einige sehr stark adsorbierte organische Ionen eine ausnahmsweise starke flockende Wirkung besitzen. So flockt das Salizylanion das positiv geladene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sol viel intensiver als das Anion  $\text{Cl}$ , und das Kation des Morphinchlorids flockt das negativ geladene  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sol viel stärker als das Kation  $\text{K}$ .

Es gibt Fälle, wo die Beziehung zwischen Konzentration und elektrokinetischem Potential durch eine Kurve dargestellt wird,

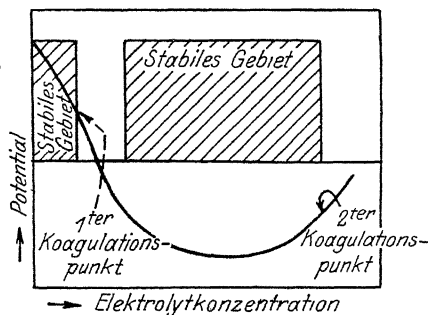


Fig. 115.

Diagramme zur Erläuterung der beiden Koagulationspunkte.

die zweimal durch 0 geht (Fig. 115). Es ist nun interessant, daß es in diesen Fällen auch zwei Flockungswerte gibt. Solche sogenannten unregelmäßigen Flockungsreihen sind nur bei drei- und vierwertigen Ionen beobachtet worden. Tabelle 36 gibt einige von *Burton* und *Teagues* Bestimmungen über Flockung eines Platinsols durch  $\text{FeCl}_3$  (272).

Tabelle 36.  
Flockung eines Platinsols durch  $\text{FeCl}_3$ .

Millimol $\text{FeCl}_3$ im Liter	Flockung	Kataphorese
0,0208	keine	zur Anode
0,0417	"	
0,0557	"	
0,0833	vollständige Ausflockung	keine
0,1633	"	
0,2222	"	
0,3333	keine	zur Kathode
0,5567	"	
0,8333	"	
1,633	"	
3,333	"	
6,667	"	
16,33	vollständige Ausflockung	keine
33,33	"	
83,33	"	
163,3	"	
333,3	"	
666,7	"	

Die ausflockende Wirkung von Salzmischungen ist untersucht worden; meist ist die Wirkung additiv, so z. B. die Flockung von Goldsolen durch  $\text{LiCl}$  in Mischung mit anderen Salzen (273). Tabelle 37 gibt einige Bestimmungen von *Freundlich*. Die Summe der Prozente ist überall annähernd 100, was zeigt, daß die Ausflocker unabhängig voneinander wirken.

Tabelle 37.  
Flockung eines Goldsols durch Salzmischungen.

Konzentration von $\text{LiCl}$ in % des Flockungswertes in reiner Lösung	Ausflockende Konzentration in % des Flockungswertes in reiner Lösung von				
	$\text{KCl}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{CeCl}_3$
0	100	100	100	100	100
20	66	73	60	62	36
40	55	66	46	—	30
60	50	60	38	38	23
80	33	50	30	25	20

In einigen Solen von mehr hydrophilem Charakter findet man andere Resultate. Bei  $\text{As}_2\text{S}_3$  beeinträchtigt die Anwesenheit eines Elektrolyten die Wirkung eines zweiten. Wenn z. B. zuerst  $\text{LiCl}$  und dann  $\text{MgCl}_2$  zugegeben wird, so muß man mehr  $\text{MgCl}_2$  anwenden, als wenn kein  $\text{LiCl}$  zugegen wäre, die Wirkung scheint also antagonistisch (Tabelle 38) (273).

Tabelle 38.  
Flockung eines  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Sols durch eine Salzmischung.

Konzentration des $\text{LiCl}$ in % des Flockungswertes in reiner Lösung	Ausflockende Konzentration in % des Flockungswertes in reiner Lösung von	
	$\text{MgCl}_2$	$\text{AlCl}_3$
0	100	100
24	200	110
48	220	133
70	233	166

Die Vermischung eines positiven mit einem negativen Sol entspricht dem Zusatz hochwertiger Ionen. Gegenseitige Flockung tritt innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen ein. Folgende Versuche von *Billiter* veranschaulichen dies (Tabelle 39). (274)

Tabelle 39.  
Gegenseitige Flockung negativen  $\text{As}_2\text{S}_3$  und positiven  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sols.

Milligramm $\text{Fe}_2\text{O}_3$ in 10 ccm der Mischung	Milligramm $\text{As}_2\text{S}_3$	
0,61	20,3	fast keine Flockung, Teilchen negativ
9,12	14,5	Flockung
27,4	2,07	keine Flockung, Teilchen positiv.

Bei den meisten Untersuchungen hat man den sogenannten Flockungswert festgestellt, die Grenzkonzentration des Elektrolyten, die eben noch genügt, um Flockung hervorzurufen. Indessen ist dieser Wert offenbar nicht so sehr gut definiert. Es ist interessant, die Versuche zu verfolgen, die das Studium der Flockung auf eine quantitative Basis zu stellen versucht haben, indem sie die Geschwindigkeit der Flockung gemessen haben. Der beste Weg dazu ist, die Zahl der wirklich vorhandenen Teil-

chen in gewissen Zeitabständen im Ultramikroskop zu messen. Manchmal ist es unmöglich, die Zahl der Teilchen unmittelbar zu verfolgen, und man hat dann Änderungen der Lichtabsorption oder der Viskosität heranzuziehen versucht. Es ist aber schwierig, diese indirekten Messungen recht zu deuten, und der einzig sichere Weg, die Flockungsgeschwindigkeit quantitativ zu verfolgen, scheint zur Zeit noch die Zählung im Ultramikroskop zu sein.

Einige vorläufige Versuche über Flockungsgeschwindigkeit sind von *Zsigmondy* ausgeführt worden (275). Als Maßstab diente ihm die Zeit, während welcher die Farbe eines Goldsols von rot in violett umschlug. Wenn die Konzentration der flockenden Elektrolyten erhöht wurde, nahm diese Zeit zunächst rasch ab und wurde dann konstant (Tabelle 40).

Tabelle 40.  
Flockung eines Goldsols mit NaCl.

Konzentration in Millimol Na Cl im Liter	Zeit des Farbumschlags
5	> 150 sec
10	12
20	7,2
50	7
75	6,5
100	7
150	6
200	6,5
300	7,5
500	7

Weitere Versuche von *Zsigmondy* und *Reitstötter* zeigten Unabhängigkeit dieser Umschlagszeit auch von Art und Wertigkeit der flockenden Ionen. Das Konzentrationsgebiet, in dem die Umschlagszeit konstant ist, heißt das Gebiet der raschen Flockung, das Gebiet unterhalb heißt das der langsamen Flockung. Ein Vergleich mit *Galeckis* Messungen über Kataphorese (276) zeigte, daß der isoelektrische Punkt im Gebiet der raschen Flockung liegt. Ein Goldsol, dessen Teilchen normal die Beweglichkeit von  $1,35 \mu/\text{sec}$  hatten, begann langsame Flockung bei etwa  $0,50 \mu/\text{sec}$  zu zeigen, und schnelle bei etwa

0,18  $\mu$ /sec. Zsigmondy meint, daß bei rascher Flockung alle als

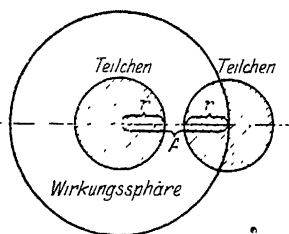


Fig. 116.  
Wirkungssphäre bei  
Koagulation.

gleich groß und kugelförmig angenommenen Teilchen, die sich auf eine gewisse Entfernung nähern, dauernd aneinander haften bleiben. Diese Minimalentfernung ist definiert als der Radius der Wirkungssphäre des Teilchens (Fig. 116), d. h. die Teilchen aggregieren sich, sobald sich ihre Mittelpunkte auf eine Entfernung kleiner als A nähern.

Smoluchowski (277) zeigte, daß man eine Formel ableiten kann, die die Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit darstellt als eine Funktion des Wirkungsradius A, der Diffusionskonstante D und der ursprünglichen Teilchenzahl  $\nu_0$  in der Volumeneinheit des Sols. Fig. 117 stellt die Resultate graphisch dar. Hier bedeutet  $\nu_1$  die Zahl der primären,  $\nu_2$  der doppelten,  $\nu_3$  der dreifachen Teilchen,  $\Sigma \nu$  die Summe; die Zeit ist in Bruchteilen der Zeit

$$T = \frac{1}{4 \pi D A \nu_0}$$

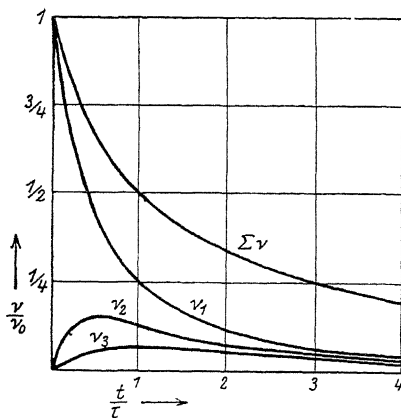


Fig. 117.  
Veränderung der Teilchenzahl  
während der Koagulation.

aufgetragen, innerhalb welcher — den Formeln zufolge — die Gesamtteilchenzahl auf die Hälfte, die Zahl der Einzelteilchen auf ein Viertel ihres ursprünglichen Wertes gesunken ist. Bei  $T/2$  hat die Kurve der Doppelteilchen ein Maximum gleich  $\frac{4}{27} \nu_0 \cdot A$ ,

der Wirkungsradius, ist als unveränderlich angenommen, auch für die zwei- und dreifachen Teilchen, was kaum richtig ist. Es ist daher eine Bestätigung der Formeln nur für den Beginn der Flockung zu erwarten.

Smoluchowskis Theorie ist experimentell von Zsigmondy,

*Reitstötter* und *Westgren* geprüft worden. *Zsigmondy* (275) konnte in seinem Goldsol die Primärteilchen, die grünes Licht aussenden, von den Aggregaten, die gelb leuchten, unterscheiden. Es ist dies der einzige Fall, in dem dies bisher möglich war. *Zsigmondy* prüfte also die  $\nu_1$ -Kurve für sich allein. Um Veränderungen während der Zählung auszuschließen, wurde ein Schutzkolloid, Gummi arabicum, zugesetzt. Auf diese Weise wurde die Flockung in verschiedenen Teilen desselben Sols zu verschiedenen Zeiten unterbrochen. Tabelle 41 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 41.

Abnahme der Primärteilchen bei der Flockung.

t in sec	$\nu_1$	
	beobachtet	berechnet
0	1,97	1,97
2	1,35	1,65
5	1,19	1,31
10	0,89	0,93
20	0,52	0,64
40	0,29	0,25

*Westgren* und *Reitstötter* (278) untersuchten die Veränderung der Gesamtteilchenzahl in Goldsolen und benutzten die erhaltenen Werte, um das Verhältnis zwischen Teilchenradius und Wirkungsradius zu bestimmen. Die Flockung wurde durch Zusatz von Gelatinelösung unterbrochen. Sie fanden beispielsweise folgende Werte für ein Goldsol vom Radius  $r = 76 \mu\mu$  (Tabelle 42).

Tabelle 42.

Abnahme der Gesamtteilchenzahl bei der Flockung.

t in sec	$\Sigma \nu$ im ccm	A/r
0	$5,27 \cdot 10^8$	....
60	4,46	2,15
120	3,68	2,54
240	3,11	2,07
420	2,50	1,87
600	2,10	1,78
900	1,49	2,02
1200	1,23	1,97

Der Mittelwert von  $A/r$  2,20 ist nicht weit von 2, der Radius der Wirkungssphäre ist das Doppelte des Teilchenradius. Das heißt, daß in einem Goldsol Flockung nur eintritt, wenn die Teilchen sich tatsächlich berühren.

*Smoluchowskis* ursprüngliche Theorie behandelte nur das Gebiet, in dem die Flockungsgeschwindigkeit unabhängig von der Elektrolytkonzentration ist, das Gebiet der schnellen Flockung. Später versuchte er die Theorie auch auf das Gebiet zu übertragen, in dem die Flockungsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängig ist. Den Unterschied sieht er darin, daß hier nicht mehr jeder Zusammenstoß zu dauernder Aggregation führt, sondern nur ein Bruchteil. Der allgemeine Charakter der Formeln bleibt erhalten, nur erscheint in dem Ausdruck für die sogenannte Flockungshalbzeit  $T$  ein Faktor  $x$ , es wird

$$T = \frac{1}{4 \pi D A v_0 x}.$$

Nach *Zsigmondys* Bestimmungen erstreckt sich das Gebiet langsamer Koagulation von Goldsolen durch NaCl von 5 bis 50 Millimol im Liter. *Westgren* fand  $T$  oberhalb 50 Millimol unabhängig von der Salzkonzentration, unterhalb nahm es mit abnehmender Konzentration zu. Bei konstanter Konzentration bleibt  $T$  konstant, unabhängig von der Zeit, wie Tabelle 43 zeigt.

Tabelle 43.

Langsame Flockung eines Goldsols mit NaCl (9,5 Millimol/Liter).

t in Minuten	$r = 120 \mu\mu$	
	$\Sigma v$ in ccm	T in Minuten
0	$4,35 \cdot 10^3$	....
5	4,02 "	60,9
10	3,78 "	66,3
15	3,69 "	83,9
20	3,32 "	64,5
30	2,79 "	64,6

*Westgren* (279) untersuchte die Wirkung verschiedener Elektrolyte auf die langsame Flockung von Goldsolen. Die Flockungszeiten  $T$  gegen die Konzentrationen der Elektrolyte aufgetragen,



geben ein Diagramm, das das Flockungsvermögen der Elektrolyte recht gut wieder-

- gibt. Fig. 118 und 119 geben einige Kurven von *Westgren* für verschiedene Kationen und verschiedene Anionen.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß die NaCl-Kurve die KCl- und die NaOH-Kurve schneidet, die

Reihenfolge des Flockungsvermögens kann sich also mit der Konzentration umkehren. Die Alkaliionen geben bei höheren Konzentrationen die folgende Reihe:

$$\text{H} > \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Rb} \end{matrix} > \text{Na} > \text{Li}.$$

Das ist die Reihe der elektrolytischen Beweglichkeit:

$$\text{H} = 318 > \begin{matrix} \text{K} = 65 \\ \text{Rb} = 68 \end{matrix} > \text{Na} = 44 > \text{Li} = 33.$$

*Westgren* versuchte auch festzustellen, ob der Einfluß der Temperatur auf die Flockung von Goldhydrosolen auf die Änderung der Diffusionskonstante allein zurückgeführt werden kann, oder ob die spezifische Flockungskraft des Elektrolyten selbst eine Funktion der Temperatur ist. Er flockte z. B. mit einer 10 millinormalen NaCl-Lösung bei 13,2° und bei 39,5°, und fand die

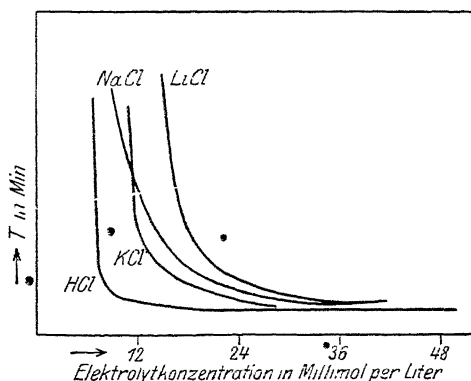


Fig. 118.

Kationenwirkung bei der langsamen Koagulation von Goldsolen.

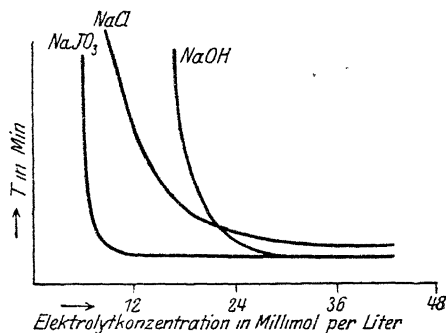


Fig. 119.

Anionenwirkung bei der langsamen Koagulation von Goldsolen.

Flockungshalbzeit  $T$  von 69,0 Minuten auf 24,1 Minuten sinkend, während sich aus der Änderung der Diffusionskonstante 35,5 Minuten errechnen. Es scheint also auch ein besonderer Temperatureinfluß auf die Flockungskraft vorhanden zu sein.

Einige neue Messungen der Geschwindigkeit langsamer Flockung von *Kruyt* (280) haben gewisse Abweichungen gegen die Theorie ergeben. Die Koagulationshalbzeit war innerhalb der einzelnen Reihen nicht konstant, und er hält daher *Smoluchowskis* Theorie auf langsame Koagulation nicht für anwendbar. Indessen war das disperse System, mit dem *Kruyt* und seine Mitarbeiter experimentierten, nicht sehr gut definiert. Sie arbeiteten mit Selenolen, die zweifellos sehr inhomogen waren. Sie enthielten wahrscheinlich auch Teilchen, die im Ultramikroskop zunächst nicht sichtbar waren, aber im Laufe der Flockung durch Aggregation anwuchsen und sichtbar wurden, so daß die Flockungsgeschwindigkeit verfälscht wurde und abzunehmen schien.

Der umgekehrte Vorgang der Flockung heißt Peptisierung. Der Name stammt aus der Zeit, als noch wenig von den Erscheinungen bekannt war und bezog sich auf Vorgänge, die der Pepsinwirkung auf Eiweiß analog erschienen. Heute sehen wir die Peptisierung einfach als Umkehrung der Koagulierung an. Peptisierung erfolgt oft auf Zusatz eines passenden Ions, das die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit erhöht. Oder sie kann erfolgen, wenn das flockende Ion ausgewaschen wird; ein Beispiel dafür ist die Peptisierung von Schwefelarsen durch Waschen. Die flockige Fällung von Eisenoxyd wird durch Fe-Ionen peptisiert. Es fehlt noch an quantitativen Untersuchungen über die Peptisierung hydrophober Sole (281).

Eine merkwürdige Flockung hydrophober Sole ist vom Verfasser an einigen Edelmetall-Organosolen beobachtet worden (282), sie erfolgt durch Änderungen der Temperatur. Der Mechanismus dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt.

Wenn man versucht, beispielsweise ein Platinsol in reinem Äthyläther zu erzeugen, indem man einen oszillatorischen Bogen bei niedriger Temperatur überspringen läßt, so flockt das Sol gewöhnlich sofort, wenn der Äther ganz rein ist. Enthält der Äther

etwas Wasser, so bleibt es beständig, flockt aber, wenn die Temperatur steigt, bei einer bestimmten Temperatur ziemlich plötzlich aus. Das Diagramm Fig. 120 gibt die Abhängigkeit dieser Temperatur vom Wassergehalt wieder. Man sieht, daß erhöhte Wasserkonzentration die Flockungstemperatur rapid in die Höhe treibt. Bei  $\frac{1}{2}\%$  Wasser ist das Sol beim Siedepunkt beständig. Es ist nicht leicht, sich vorzustellen, auf welche Weise diese Spur Wasser das Sol stabilisiert. Man ist versucht, die Erklärung darin zu suchen, daß das Wasser adsorbiert wird und eine Art Schutzhaut um das Teilchen bildet. Bei steigender Temperatur nimmt die Wasseradsorption wahrscheinlich ab. Neuere Versuche von *Lindeman* und dem Verfasser (283) haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung einigen Einfluß hat. Wenn das Sol sehr rasch erhitzt wird, kann man es auf eine höhere Temperatur bringen, als wenn es langsam erwärmt wird. Die Zeit, während welcher das Sol auf bestimmter Temperatur bleibt, ist daher von Bedeutung. Es ist bemerkenswert, daß diese Erscheinungen nur in Edelmetallsolen und in solchen Dispersionsmitteln auftreten, die die Teilchen nicht chemisch angreifen. Wir finden sie bei Platin- und Goldsolen, aber schon bei Silber ist der Flockungspunkt sehr undeutlich.

Hydrophobe Sole werden auch durch gewisse Strahlungen koaguliert. Ultraviolettes Licht hat eine flockende Wirkung, desgleichen Röntgen- und Radiumstrahlen. Näheres wissen wir über diese Vorgänge noch nicht. *Nordenson* (284) untersuchte die Wirkung von ultraviolettem Licht, Röntgen- und  $\beta$ -Strahlen auf Goldsol und fand, daß die flockende Wirkung der Strahlen unabhängig von der Teilchenladung ist, negative und positive Sole wurden mit etwa der gleichen Geschwindigkeit koaguliert. Irgendwelche erkennbare chemische Veränderung war nicht festzustellen, aber *Nordenson* vermutet, daß möglicherweise die Ober-

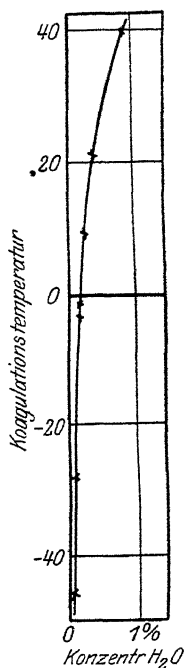


Fig. 120.  
Koagulationstemperatur von  
Platinsolen.

fläche der Teilchen eine Veränderung durch die Bestrahlung erfährt, die die adsorptive Kraft herabdrückt und daher die Stabilität vermindert.

### Hydrophile Sole.

Wir wollen jetzt kurz die Flockung der hydrophilen Sole, der Sole mit großer Affinität zu Wasser, betrachten. Zwischen den beiden Klassen gibt es offenbare Übergänge, aber es ist bequem, diese Bezeichnungen für die extremen Fälle zu gebrauchen.

Das bestbekannte hydrophile Sol ist das Schwefelsol, dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd oder durch saure Zersetzung von Thiosulfaten. Die wichtigsten hydrophilen Sole sind die Proteinsole. *Odén* hat im Laboratorium des Verfassers das Schwefelsol sehr genau untersucht (285). Er fand, daß die Flockung dieses Sols vollkommen umkehrbar ist: die Teilchenzahl vor der Flockung und nach Rückgang der Flockung ist genau dieselbe (Tabelle 44).

Dies zeigt, daß die Schwefelsole zu Aggregaten zusammenflocken, in denen die Teilchen ihre Individualität behalten, und bei der Peptisierung wieder auseinander gehen, wie sie zusammengetreten waren.

Tabelle 44.

Wiederholte Flockung eines Schwefelsols.

Zahl der Flockungen	Zahl der Teilchen in 384 $\mu^3$
0	2,54
1	2,55
2	2,52
3	2,53

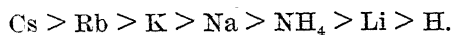
Das Flockungsvermögen der Elektrolyte ergab sich dem Dissoziationsgrad parallel. Schwach dissoziierte Salze, wie  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , haben geringe Wirkung, während  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  stark flockte. Tabelle 45 gibt eine Übersicht über Flockungswerte, wie sie *Odén* bestimmt hat.

Tabelle 45.

Flockung eines Schwefelsols durch verschiedene Elektrolyte.

Elektrolyt	Molare Konzentration, die Flockung hervorruft
HCl	6
LiCl	0,913
NH <sub>4</sub> Cl	0,435
NaCl	0,153
KCl	0,021
RbCl	0,016
CsCl	0,009
CaCl <sub>2</sub>	0,0041
BaCl <sub>2</sub>	0,0021
AlCl <sub>3</sub>	0,0014

Die Schwefelteilchen sind negativ geladen und müßten daher von den Kationen koaguliert werden. Das ist auch der Fall, aber offenbar spielen noch andere Einflüsse hinein, als nur die Ladung der Kationen. Die Valenzregel ist nicht so ausgesprochen wie bei den hydrophoben Solen. Nach dem Flockungsvermögen ihrer Chloride geordnet, geben die einwertigen Kationen die Reihe:



Vergleichen wir hiermit die Reihe, die *Westgren* bei Goldsolen gefunden hat,

$$\text{H} > \frac{\text{Rb}}{\text{K}} > \text{Na} > \text{Li},$$

so fällt die verschiedene Stellung des H-Ions auf, daß Gold am stärksten und Schwefel am schwächsten ausflockt.

Wenn ein Schwefelsol so niedergeschlagen wird, daß der Elektrolyt, etwa NaCl, portionsweise zugesetzt wird, so enthält, wie *Odén* fand, die erste Fällung die größten, die letzte die feinsten Teilchen. Durch Wiederauflösen der Fällung und Wiederholung der Flockung zerlegte er sein Sol in eine Reihe Sole von fortschreitender Korngröße. Es zeigte sich, daß die Flockungswerte vom Dispersionsgrade abhängen. Sie werden scharfer und scharfer, je gleichmäßiger die Korngröße des Sols wird. Die Tabellen 46 und 47 geben den Gehalt an kolloidem

Schwefel als Funktion der Salzkonzentration, die erste für ein nicht gleichförmiges, ein polydisperses, die zweite für ein gleichförmiges, ein monodisperses Sol.

Tabelle 46.  
Flockung eines polydispersen Schwefelsols.

g Schwefel in 100 ccm	Mol Na Cl im Liter
17,25	0,187
17,24	0,195
15,72	0,262
14,50	0,296
12,93	0,337
11,35	0,354
8,51	0,354
5,81	0,356
3,64	0,381
2,49	0,400
1,88	0,426
1,43	0,445
0,64	0,515

Tabelle 47.  
Flockung eines monodispersen Schwefelsols.

g Schwefel in 100 ccm	Mol Na Cl im Liter
60,6	0,248
59,9	0,258
53,4	0,359
10,70	0,404
6,14	0,405
4,10	0,423
2,56	0,443
0,90	0,498

Die Flockungswirkung mehrerer gleichzeitig anwesender Elektrolyte ist nicht, wie bei hydrophoben Solen, additiv. Fig. 121 zeigt das Verhalten: hier wurden KCl und LiCl gleichzeitig angewandt, und bei gewissen Konzentrationen des letzteren brauchte

man mehr KCl, um Flockung hervorzurufen, als wenn gar kein LiCl zugegen war.

Odén schrieb diese antagonistische Wirkung der beiden Salze ganz dem Antagonismus zwischen Kationen und Anionen zu. Nach neueren Versuchen, von Freundlich besteht wahrscheinlich auch ein Antagonismus zwischen den

Kationen selber. Er fand, daß die Flockungskraft hochwertiger Kationen enorm herabgesetzt wird, wenn z. B.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  zugegen ist. Zu einer  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die 65% der zur Koagulation des Schwefels nötigen Stärke hatte, mußte 150mal mehr  $\text{CeCl}_3$  zugesetzt werden, um Flockung hervorzurufen, als in einem Li-freien Sol allein genügt hätte. Hier läßt sich nicht mehr an eine peptisierende Wirkung des Anions als alleinige Erklärung denken.

Schwefelsole zeigen Temperaturänderungen gegenüber ein merkwürdiges Verhalten. Ein klares Schwefelsol flockt bei Abkühlung auf  $0^\circ$  teilweise aus und peptisiert wieder beim Erwärmen. Dies kann beliebig oft wiederholt werden und immer wechselt Flockung mit Peptisierung. Der Verfasser, der diese Erscheinungen näher untersuchte, stellte ein wahres Gleichgewicht zwischen der Konzentration des kolloiden Schwefels in der Flüssigkeit und im Koagulum fest; es regelt sich nach der Temperatur und nach der Konzentration der anwesenden Elektro-

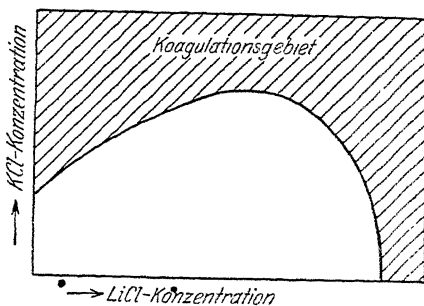


Fig. 121.  
Antagonistische Ionenwirkung bei der Koagulation:

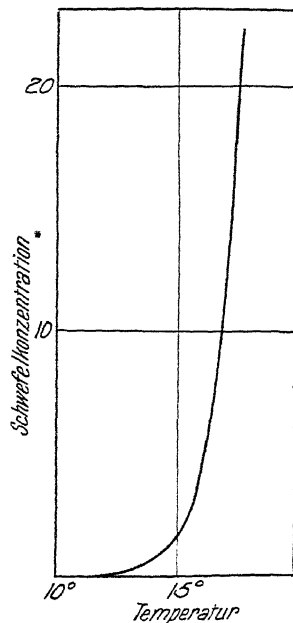


Fig. 122.  
Schwefelkonzentration in Schwefelsolen in Berührung mit Koagulum bei verschiedenen Temperaturen.

lyte (286). Die Konzentration des Schwefels im Sol kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$S = e^{k(t-t_0)},$$

wo  $t$  die Temperatur und  $k$  und  $t_0$  Konstanten sind. (Fig. 122.) Man gelangt von beiden Seiten, durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, zu identischen Kurvenpunkten, so daß hier nach gewöhnlichen Begriffen ein wahres Gleichgewicht vorliegt.

Wenn nur eine begrenzte Schwefelmenge anwesend ist, so führt eine Temperaturerhöhung natürlich zu einem Punkte, an

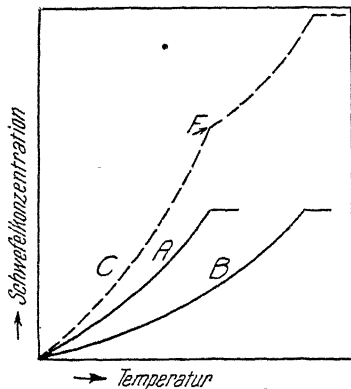


Fig. 123.  
Wärmekoagulation von  
Schwefelsolen verschiedener  
Dispersität.

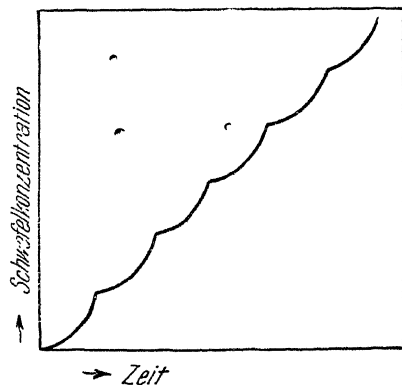


Fig. 124.  
Wärmekoagulation eines  
gemischten Schwefelsols.

dem aller Schwefel in Lösung gegangen ist. *Odén* fand, daß Sole von verschiedener Teilchengröße verschiedene Kurven geben. Kurve A der Fig. 123 mag ein feinkörniges, Kurve B ein gröberes Sol darstellen. Wenn wir diese Sole mischen, so werden offenbar beide in Lösung gehen und die Konzentration wird sich auf der Linie C bewegen. Bei Punkt F ist das feinkörnige Sol ganz gelöst und nur ein Teil des gröberen ist ungelöst geblieben. Von diesem Punkt aufwärts bewegen wir uns auf der Kurve des reinen Sols B. Wenn ein Sol aus einer großen Anzahl verschieden disperser Schwefelkolloide zusammengemischt wird, so wird die Gleichgewichtskurve das Aussehen der Fig. 124 annehmen. Schließlich, wenn die Zahl der Größenklassen unbegrenzt steigt, erhalten wir eine kontinuierliche Kurve als Grenzkurve.



*Odén* konnte zeigen, daß die Exponentialkurve steiler wird in dem Maße, wie das Sol homogen wird, und es scheint möglich, daß in einem Sol von vollkommen gleichen Teilchen das Koagulum bei einer bestimmten Temperatur, nicht einer Exponentialkurve entlang, in Lösung gehen würde. Das Verhalten der Schwefelsole gegenüber Änderungen der Elektrolytkonzentration ist sehr interessant, weil diese kolloiden Systeme dann denselben Typ der Löslichkeitskurve zeigen können, wie Lösungen von Kristallen. Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, daß die Löslichkeiten, die an Proteinen gemessen worden sind, vielfach ein Kolloidgleichgewicht derselben Art bedeuten, wie wir es bei den Schwefelsolen festgestellt haben.

*Freundlich* hat gezeigt, daß durch Verdünnen alkoholischer Schwefellösungen mit Wasser hydrophobe Sole entstehen (287). Das hydrophile Verhalten der chemisch gewonnenen Schwefelsole ist seiner Ansicht nach auf eine adsorbierte Schicht von Pentathionsäure zurückzuführen. Er behandelte ein hydrophiles Schwefelsol mit Ammoniak und konnte etwa 0,450 Millimol Pentathionsäure je g Schwefel ausziehen.

Andere hydrophile Sole, deren Flockung und Peptisierung wir untersucht haben, sind das Sol der Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  und der Zinnsäure  $\text{SnO}_2$ . Sie ähneln dem Schwefelsol einigermaßen, sind aber im einzelnen schwerer zu studieren. Das Koagulum von  $\text{SnO}_2$  wird durch Alkali peptisiert — nach *Zsigmondys* Meinung wahrscheinlich infolge der  $\text{SnO}_3$ -Ionen, die von den Teilchen stark adsorbiert werden (288). Diese Ionen bringen wahrscheinlich die Erhöhung des elektrokinetischen Potentials zustande, die zur Peptisierung notwendig ist. In der Reihe der Oxyde von Si, Sn, Pb nimmt die Hydrophilie mit steigendem elektropositiven Charakter ab. Das  $\text{SiO}_2$  ist vielleicht das hydrophilste von allen anorganischen Solen, das  $\text{SnO}_2$  ist noch ausgesprochen hydrophil, das  $\text{PbO}_2$ -Sol schon deutlich hydrophob.

Das mehr oder minder hydrophile Verhalten dieser Sole scheint auch zu einem gewissen Grade von der Bereitungsart abzuhängen. *Mecklenburg* gewann durch Hydrolyse von Stannisulfat bei verschiedenen Temperaturen Zinnsäuresole von anscheinend verschiedener Hydrophilie. Niedere Temperatur führte zu kleineren Teilchen und anscheinend stärker hydrophilem Charakter (289).

Zu den hydrophilen Solen gehört eine Gruppe, die vielleicht wichtiger ist als alle anderen Sole, die mit großem Eifer studiert worden ist, aber nicht mit den exakten Resultaten, die das Studium anorganischer Kolloide geliefert hat. Das sind die Proteine.

Eine wichtige Tatsache im Verhalten der Proteine ist ihre sehr geringe Stabilität beim isoelektrischen Punkt. Auch anorganische Kolloide werden rasch instabil, wenn die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit unter eine gewisse Grenze sinkt. Aber bei den Proteinen ist gerade der isoelektrische Punkt durch besonders geringe Stabilität ausgezeichnet. Der isoelektrische Punkt wiederum liegt bei einem bestimmten Wasserstoffionengehalt des Sols. Wenn zu einem ziemlich reinen Sol, z. B. zu dialysiertem Eialbumin, das nicht weit von seinem isoelektrischen Punkt entfernt ist, Alkohol zugesetzt wird, so steigt die Opaleszenz beträchtlich. Das Protein flockt in der Nähe des isoelektrischen Punktes teilweise aus. Wenn das Sol dagegen durch Essigsäurezusatz von seinem isoelektrischen Punkt verschoben ist, so bewirkt Alkohol keine Flockung. Flockungsversuche mit Alkohol haben daher dazu gedient, den isoelektrischen Punkt von Proteinen zu bestimmen. Tabelle 48 gibt einige Bestimmungen von *Pauli*. (290)

Einige Proteine sind beim isoelektrischen Punkt so unbeständig, daß sie nur durch Gegenwart eines peptisierenden Elektrolyten in kolloider Lösung erhalten werden können (291). So verhalten sich die meisten Globuline. In den Körpersäften werden sie durch Salze in Lösung gehalten.

Tabelle 48.

Flockung von Serumalbumin durch Alkohol bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration.

Wasserstoffionenkonzentration	Flockung durch Alkohol
0,6 . 10 <sup>-5</sup>	+
0,9 . "	++
1,8 . "	+++ = Maximum der Flockung
3,6 . "	++
5,4 . "	+
7,2 . "	—

Viele Proteine zeigen beim Mischen mit entgegengesetzt geladenen anorganischen Kolloiden gegenseitige Ausflockung (292). Wenn das positiv geladene Eisenoxydsol mit dialysiertem Eieralbumin gemischt wird, so ist keine merkliche Flockung zu beobachten, solange das Eisenoxyd im Überschuß vorhanden ist. Bei weiterem Proteinzusatz kommen wir zu dem Punkte, wo sich die Ladungen der Teilchen gegenseitig neutralisieren, und beide Sole flocken aus. Aber auch in dem Konzentrationsgebiet, wo keine unmittelbare Flockung erfolgt, ist die ursprüngliche Beständigkeit des Sols vermindert. Es genügen geringere Salz-mengen, um das mit Albumin versetzte Eisenoxydsol zu koagulieren, als das albuminfreie. Das Eisenoxydsol ist „sensibilisiert“ worden. Die sensibilisierende Wirkung verschiedener Proteine ist verschieden, und Bestimmungen dieser Art — Bestimmungen der „Eisenzahl“ — haben dazu gedient, krankhafte Veränderungen des Blutplasmas zu charakterisieren (293). In einem bestimmten Falle flockte ein Eisenoxydsol bei Zusatz von 37,5 Millimol NaCl im Liter; Zusatz von Paraglobulin aus normalem Menschenblut drückte die Flockungszahl auf 4,69 herab. Zusatz von Paraglobulin aus Tetanusserum auf 1,17 (294).

Auch die gegenseitige Fällung verschiedener Proteine, wie Toxine und Antitoxine, Bakterien und Agglutinine, ist wahrscheinlich eine Kolloiderscheinung. Oft wird bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum der Koagulation beobachtet, wie das Tabelle 49 beleuchtet (*Bechhold*) (295).

Tabelle 49.

Agglutination von Bakterien durch ein Immunserum.

Konzentration des Serums	Befund nach 2 Stunden
1/100	Keine Agglutination
1/1000	Fast vollständige Agglutination
1/25000	Vollständige Agglutination
1/30000	Merkliche Flockenbildung
1/45000	Keine Agglutination.

Wenn ein Proteinsol mit einem gleich geladenen anorganischen Sol gemischt wird, so zeigt sich die sogenannte „Schutzwirkung“, das Proteinsol schützt das anorganische Sol vor Flockung durch Elektrolyte. Eins der bestbekannten Beispiele hierfür ist die Wirkung von Gelatine auf Goldsol.

Wenn ein rotes Goldsol ausgeflockt wird, etwa mit NaCl, so schlägt seine Farbe in blau um. Bei Anwesenheit von Gelatine in genügender Menge erfolgt weder Flockung noch Farbenumschlag. *Zsigmondy* hat die sogenannte „Goldzahl“ definiert als die Milligramme hydrophiles Kolloid in 10 ccm Goldsol, die den Farbenumschlag eben verhindern, wenn 1 ccm 10% NaCl-Lösung zugesetzt wird (296). Die Bestimmung dieser Goldzahl hat sich vielfach als ein wertvolles Hilfsmittel erwiesen, um Proteine zu charakterisieren, oder um Unterschiede in der Zusammensetzung von Flüssigkeiten zu entdecken, die Mischungen verschiedener Proteine enthalten (297). Die höchste Schutzwirkung ist bei den Euglobulinen gefunden worden; Paraglobuline schützen weniger und Albumine noch weniger (298). Veränderungen im Blutserum, wie sie z. B. beim Tetanus auftreten, wo fast alles Albumin in Globuline übergeht, können daher mit Hilfe der Goldzahl leicht entdeckt werden. Auch die langsamen Veränderungen der Globulinlösungen, das „Altern“, können so verfolgt werden. Tabelle 50 gibt einige Goldzahlen.

Tabelle 50.

Goldzahlen einiger hydrophiler Kolloide.

Gelatine	0,005—0,01
Kasein	0,01
Hämoglobin	0,03 —0,07
Gummi arabicum	0,15 —0,25
Dextrin	6,20

Was den Mechanismus der Schutzwirkung betrifft, so ist zu beachten, daß die Ladung der Goldteilchen durch das Protein kaum verändert wird. Wahrscheinlich bilden die Proteinteilchen

eine Schicht um das Goldteilchen und erteilen ihm einen mehr hydrophilen Charakter.

Hydrophile Sole können oft in hydrophobe verwandelt werden. Ein Beispiel ist die sogenannte Denaturierung des Eiweißes. Wenn eine verdünnte Eialbuminlösung erwärmt wird, so geht mit dem Protein eine Veränderung vor sich, das hydrophile Kolloid wird hydrophob, d. h. es wird immer unbeständiger und am isoelektrischen Punkte flockt es. Ein geeigneter Elektrolyt, z. B. Essigsäure, vor der Erwärmung zugesetzt, verhindert die Flockung, aber wenn dann ein Salz wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nach der Erwärmung zugesetzt wird, so tritt Koagulation ein. Das Eiweiß war also wirklich denaturiert worden, auch in Gegenwart der Essigsäure, und zu einem hydrophoben Sole geworden, nur war die Koagulation verhindert worden (299). Der isoelektrische Punkt eines denaturierten Proteins liegt näher an dem Neutralpunkt als der des nativen Proteins. Z. B. ist der isoelektrische Punkt natürlichen Serumalbumins  $2 \cdot 10^{-5}$ , während das denaturierte Produkt  $4 \cdot 10^{-6}$  hat. Die Denaturierung durch Hitze scheint plötzlich bei einer bestimmten Temperatur vor sich zu gehen. Neuere Untersuchungen haben indessen gezeigt, daß es sich um einen langsamen, bei jeder Temperatur vor sich gehenden Prozeß handelt, dessen Geschwindigkeit nur durch Temperaturerhöhung sehr stark gesteigert wird. Bei Eialbumin z. B. wächst die Denaturierungsgeschwindigkeit zwischen  $69^\circ$  und  $79^\circ$  auf das 564fache (*Chick und Martin*) (299).

Es gibt noch viele Beispiele der Verwandlung hydrophiler Sole in hydrophobe. Die hydrophilen Schwefelsole, die z. B. durch Zersetzung von Thiosulfaten mittels Säuren erhalten werden, gehen in hydrophobe über, wenn ihnen die adsorbierten Spuren von Petathionsäuren entzogen werden (*Frcundlich u. Scholz*) (287).

*Odén* hat gefunden, daß die durch NaOH bewirkte Veränderung durch die Formel ausgedrückt werden kann

$$\frac{1}{t} = a \cdot c^b,$$

wo  $t$  die Zeit ist, nach der Opaleszenz erscheint,  $c$  die Konzentration des NaOH und  $a$  und  $b$  Konstanten. Tabelle 51 gibt einige seiner Bestimmungen.

Tabelle 51.

Verwandlung eines hydrophilen Schwefelsols in ein hydrophobes.

Millimol Na OH im Liter	Zeit bis zum Erscheinen der Opaleszenz	
	beobachtet	berechnet
10	etwa 100	100 Minuten
15	„ 60	53 „
20	„ 35	34 „
25	„ 20	24 „
40	„ $12\frac{1}{2}$	12 „
45	„ 10	9,5 „
50	„ $6\frac{1}{2}$	8 „
70	„ 5	4,7 „
75	„ $4\frac{1}{2}$	4,3 „
80	„ 4	3,8 „
90	„ 3	3,2 „

## Gele.

Die Flockung der Kolloide führt nicht immer zur Fällung; oft erstarrt statt dessen das ganze System zum Gel. Das Studium der Gelbildung ist für den Biochemiker recht wichtig und hat Beziehungen zu Fragen der Bodenkunde und der Geologie.

Wahrscheinlich ist die Gelbildung — die vollständige Gesteuerung des Sols — verbreiteter als man annehmen möchte. Oft bilden sich wahrscheinlich zunächst ganz schwache Gele, und das Koagulum oder die Fällung entsteht wahrscheinlich oft durch Zerfall eines solchen schwachen Gels. Wenn sich das Sol z. B. in einem großen Becherglase befindet und zu einem sehr schwachen Gel geseht, so fällt das Gel leicht zusammen; wo das Sol dagegen in engen Räumen, in Kapillaren, eingeschlossen ist, wie in Geweben und Zellen der Pflanzen und Tiere, dort ist die Bildung schwacher Gele wahrscheinlich viel bedeutungsvoller, als allgemein angenommen. Ihre Untersuchung ist daher eine Aufgabe von beträchtlicher Wichtigkeit.

Die Eigenschaften eines Gels hängen sehr von seinem Bau ab. Sole können, wenn sie verdünnt genug sind, nur eine einzige Struktur haben, eine vollständig unregelmäßige Verteilung der Teilchen, die den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gehorcht. Wenn

sich aber ein Gel bildet, was wahrscheinlich meistens mit einer Aggregation der Teilchen einhergeht, so können dieselben Teilchen sich nach den verschiedensten Bauplänen zusammenlegen. Beim Studium der Gele versagt das Ultramikroskop, selbst wenn die Teilchen an und für sich groß genug sind, um sichtbar zu sein, weil die Häufung zu groß ist. Wir wissen daher sehr wenig von der Struktur der Gele. Die Teilchen fast aller Gele beugen zu wenig Licht ab, als daß sie auch in Solform sichtbar wären. So verhält sich das Gelatine-, das Agar-, das Eisenoxydgel. Gelbildung ist bei hydrophilen Solen viel häufiger als bei hydrophoben. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, daß wir in Zukunft Gele aus typisch hydrophoben Teilchen, wie den Metallteilchen, werden studieren können, und das würde der Aufklärung der Gelbildung im allgemeinen sehr förderlich sein.

Wo wir außerstande sind, die Gelbildung direkt im Ultramikroskop zu verfolgen, könnte man vor Erstarrung des Sols fremde Teilchen zusetzen, z. B. Gold- oder Quecksilberteilchen, groß genug, um sichtbar zu sein, und könnte ihre Brownsche Bewegung studieren, was von großem Wert sein könnte. Man könnte das mittlere Quadrat der Verschiebung dieser Teilchen als Zeitfunktion bestimmen und daraus erkennen, ob sich die fremden Teilchen frei im Netzwerk des Gels bewegen oder in bestimmten Räumen eingeschlossen sind. Messungen dieser Art sind jetzt im Gange.

### Gelatinierung.

Die Gelbildung geht mit einer gewaltigen Vermehrung der Viskosität einher. Die Kurve, die die Beziehung zwischen Viskosität und Erstarrungsgrad darstellt, zeigt indessen nirgends einen Knickpunkt, wenn die Viskosität mit gewöhnlichen Methoden gemessen wird. Es ist nicht sicher, ob die Meßmethoden geeignet sind; es ist möglich, daß bei der Viskositätsmessung nach gewöhnlicher Art das Netzwerk des Gels in dem Maße zerissen wird, als es gebildet wird, und daß die Kontinuität dadurch nur vorgetäuscht wird; es ist andererseits möglich, daß sich die Gelstruktur längst vor der Erstarrung auszubilden beginnt, und daß die Viskositätsmessungen die allmähliche Verstärkung dieses Gerüsts wiedergeben. Messungen der elastischen Eigenschaften sehr schwacher Gele während der Erstarrung würden

uns erlauben, die Frage zu beantworten. Für die erstgenannte Annahme spricht die Tatsache, daß die Temperatur-Viskositätskurven für Gelatine einen um so schärferen Knick zeigen, je mehr die Konzentration abnimmt (Fig. 125).

Der Übergang von Sol zu Gel und umgekehrt zeigt beträchtliche Hysteresis. Wenn Gelatine, die sich im Punkt A (Fig. 126) im Gleichgewicht befindet, rasch erwärmt wird, so geht sie nicht unmittelbar zu dem neuen Gleichgewichtszustand B über, sondern erst zu Punkt C im Gelgebiet und dann allmählich zu B. Wird nun wieder rasch abgekühlt, so geht die Kurve über D im

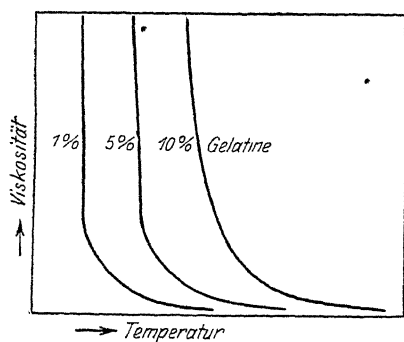


Fig. 125.

Viskosität und Temperatur im System Gelatine + Wasser.

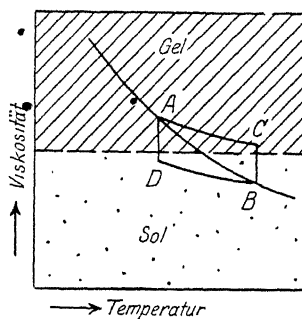


Fig. 126.

Hysteresis der Gel-Sol-Umwandlungen.

Solgebiet nach einiger Zeit auf A, den Ausgangspunkt. Die Veränderungen sind langsam und niemals ganz reversibel. Die Eigenschaften eines Gels hängen immer in gewissem Maße von seiner Geschichte ab.

Die Geschwindigkeit der Gelatinierung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Es ist recht auffallend, daß sie in solchen Fällen, in denen Abkühlung zur Gelatinierung führt, mit der Temperatur steigt, z. B. bei Gelatine. Eine Gelatinelösung von beispielsweise 1½%, bei 20° gehalten, wird in 3 Tagen erstarrt sein, aber bei 2° nach 14 Tagen noch flüssig sein (300). Es kann die Täuschung hervorgerufen werden, daß der Erstarrungspunkt mit steigender Konzentration sinkt, aber in Wirklichkeit handelt es sich um Nichteinstellung des Gleichgewichtes. Die Geschwindigkeit der Gelatinierung hängt auch von den anwesenden Elektrolyten ab. Wenn eine 10%ige Gelatinelösung in zwei Probier-



- röhrchen verteilt wird, die eine mit Wasser, die andere mit dem gleichen Volumen Ammoniumrhodanidlösung verdünnt und in
- Eis gekühlt wird, so erstarrt die reine Gelatinelösung viel rascher als die rhodanidhaltige. Einige andere Salze, wie Sulfate und Acetate, scheinen die Gelatinierung zu beschleunigen.

Es besteht eine gewisse Analogie zwischen narkotischer Wirkung einiger organischer Substanzen und ihrem Einfluß auf die Erstarrung von Gelen (*Schryver, Traube und Köhler*) (301, 302) (Tabelle 52).

Tabelle 52.

## Gelatinierung und narkotische Wirkung.

Stoff	Zeitzuwachs in der Erstarrung eines Gelatinegels	Narkotische Wirkung nach <i>Overton</i>
Äthyläther . . . .	+ 240 min	1000
Chloroform . . . .	+ 70 "	714
Chloralhydrat . . .	+ 55 "	167
Isoamylalkohol . . .	+ 48 "	43
Isobutylalkohol . . .	+ 25 "	22

Es ist natürlich schwer zu sagen, ob dieser Zusammenhang wirklich oder nur zufällig ist. Es könnte die narkotische Wirkung in einer Verzögerung des Übergangs von Gel zu Sol bestehen, denn es ist nicht unwahrscheinlich, daß viele physiologische Vorgänge von derartigen Übergängen abhängen.

Der wirkliche Mechanismus der Gelbildung ist sehr unvollkommen bekannt. Neuerdings sind einige Versuche unternommen worden, die Einflüsse festzustellen, von denen es abhängt, ob ein Gel oder ob ein Niederschlag entsteht. *Kraemer* in *Freundlich's* Laboratorium untersuchte den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Bildung von Magnesiumarseniatgelen. Ein sehr ausgesprochener Anioneneffekt war vorhanden. Folgende molare Konzentrationen von Kaliumsalzen sind nötig, um Fällung zu verhindern und Gelbildung zu bewirken:

$C_2O_4$	0,005
$SO_4$	0,003
CNS	0,093
Cl	0,333
$NO_3, ClO_3$	0,500

Tartrate und Acetate begünstigen Fällung.

Solche Forschungen werden unser Verständnis der Gele sehr fördern. Doch muß man eingedenk sein, daß es wahrscheinlich keine scharfe Grenze zwischen Gel und flockigem Niederschlag gibt. Diese sind meistens als Bruchstücke zerrissener schwacher Gele zu betrachten.

Der folgende Versuch, von *Börjeson* im Laboratorium des Verfassers angestellt, beleuchtet das sehr schlagend. Ein 0,5% Cadmium-Äthylalkosol, im oszillatorischen Bogen bei Gegenwart von wenig  $\text{CO}_2$  gewonnen, gesteht beim ruhigen Stehen bei konstanter Temperatur innerhalb einiger Tage oft — nicht immer — zum Gel. Dieses Gel ist äußerst unbeständig und zerfällt bei Berührung mit einem Glasstabe augenblicklich zu einem flockigen Niederschlag, der das Cadmium enthält. Wäre dieses Gel während seiner Bildung nicht so sorgfältig vor Erschütterung geschützt gewesen, so wäre das Netzwerk schon bei Entstehung zerfallen und das Gel wäre nie zu beobachten gewesen. In diesem besonderen Falle wird die Gelbildung durch eine leichte Oxydation oder Karbonatbildung an der Oberfläche der Teilchen begünstigt.

### Quellung und Imbibition.

Viele Gele zeigen sehr ausgesprochene Quellungen, d. h. ein

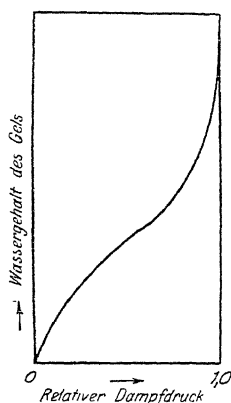


Fig. 127.  
Quellung und  
Dampfdruck.

konzentriertes Gel mit geringem Gehalt an Dispersionsmitteln hat ein Bestreben, mehr Dispersionsmittel aufzunehmen. Das Gelingel ist ein Vertreter der quellenden, und das Kieselsäuregel ist ein Vertreter der wenig quellenden Gele. Fig. 127 zeigt die Quellungskurve für Gelatine. Wenn wir uns der Dampfspannung des reinen Wassers nähern, so ändert sich die Zusammensetzung des Gels sehr stark bei kleinen Veränderungen der Dampfspannung (*Katz*) (303).

Zur Messung des Quellungsdruckes wird das Gel in ein halbdurchlässiges Gefäß gebracht, dessen Wandung für das Dispersionsmittel, aber nicht für das Gel durchlässig ist, wird mit Quecksilber oder einer anderen passenden Flüssigkeit über-

schichtet und ein Gasdruck auf diese Flüssigkeit ausgeübt, der dem Quellungsdruck die Wage hält (Fig. 128). Die Quellungs-

- drucke sind verhältnismäßig hoch, von der Größenordnung mehrerer Atmosphären. Es ist gezeigt worden, daß der Quellungsdruck als Exponentialfunktion der Gelkonzentration ausgedrückt wird

$$P = P_0 \cdot c^k$$

wo  $P_0$  und  $k$  Konstanten sind. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist ziemlich gut (304).

Die Thermodynamik der Quellung ist von *Freundlich* und *Posnjak* ausgearbeitet worden (305). Ein Kreisprozeß liefert eine Beziehung zwischen dem Quellungsdruck, dem Dampfdruck des Gels und dem des reinen Dispersionsmittels, von der Form:

$$P = - \frac{RT}{MV_0} \ln h,$$

wo  $M$  das Molargewicht ist,  $V_0$  das spezifische Volumen der Flüssigkeit und  $h$  der Dampfdruck des Gels, bezogen auf den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit. Die Arbeit ist bei einer Volumänderung um die Volumeneinheit

$$A = P_1 - P_2 = \frac{RT}{MV_0} \ln \frac{h_2}{h_1}.$$

Die Arbeit kann also aus den Dampfdrücken berechnet werden. Andererseits kann man die Wärmetönung  $U$  messen, die die Quellung begleitet.

Diese Messungen haben gezeigt, daß die bei der Quellung geleistete mechanische Arbeit der entwickelten Wärme fast genau gleich ist, also die Verdünnungswärme eines Gels fast genau gleich der Quellungsarbeit (305). Folgende Zahlen wurden an Zellulose gefunden:

A	U
47	50
22	23

Das bedeutet, daß ein quellendes Gel eine erstaunlich wirtschaftliche Wärmemaschine ist. Nun wird wahrscheinlich der

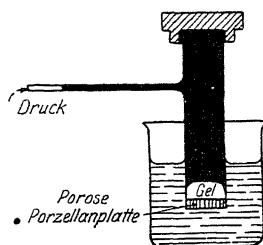


Fig. 128.

Messung des Quellungsdrucks nach *Posnjak*.

die es erlaubt,  
stückes CD den  
2,8  $\mu\mu$ , was ein  
Interessant ist,  
sionsmitteln, Al  
Kieselsäuregel  
2,99  $\mu\mu$  (Anders.

Die Elastiz  
denen vorhand  
mittel, den Einfl  
lyte auf das (i  
vielfältigen Unt  
Strukturvorstell

Bis vor ku

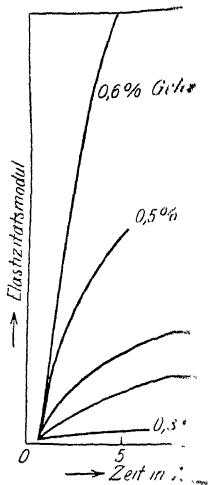


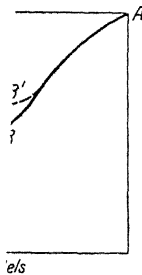
Fig. 1:  
Zeitliche Verän  
Elastizitätsm  
Gelatinogel

bifilaren Aufh  
Rohloff und Sh  
Zeit (Fig. 130)

it von quellenden Gelen geleistet, und  
logen, daß ein sehr großer Bruchteil,  
Körper gelieferten Wärme von den  
rbeit verwandelt werden kann.

ist eingehend untersucht worden. Auf  
gelaten haben Elektrolyte, besonders  
sehr großen Einfluß. Es wurde bald  
rische Punkt durch ein Minimum der  
(306). Nach *Procter* und *Wilson*s und  
en steht dies Verhalten der Quellung  
t mit dem *Donnanschen* Gleichgewicht  
scher sehen in dem Gel ein kolloides  
ig von bestimmter Konzentration ein-  
daß zwischen innerer und äußerer Lö-  
gewicht besteht. Nach *Loeb* ist die von  
ellung fast ganz von dem  $P_H$ -Wert ab-  
iten von *Hofmeister* und anderen waren  
der verschiedenen Säuren hervorge-  
das nur an Unterschieden der Wasser-  
(307).

oder nur ganz unbedeutend quellen, ist  
gestellt worden, z. B. bei Kieselsäuregel:



gehalt des

Wenn ein wasserreiches Gel  
(A in Fig. 129) in einer Um-  
gebung von vermindertem  
Wasserdampfdruck gehal-  
ten wird, so gibt es ständig  
und gleichmäßig Wasser  
ab, bis es einen Punkt B  
erreicht, an dem es ein  
trübes Aussehen anzuneh-  
men beginnt. Das Wasser  
wird nun eine Zeit lang  
unter fast gleichbleibendem

Bei weiterer Konzentration sinkt der  
Wenn wir versuchen, das Gel durch Ein-  
Atmosphäre in seinen ersten Zustand  
en wir auf eine gewisse Hysterese. Diese  
n *van Bemmelen* untersucht worden (308).

Zsigmondy hat folgende Erklärung für *van Bemmelen's* Kurve zu geben versucht (309). Das Gel besteht wahrscheinlich aus einem Netzwerk von aggregierten  $\text{SiO}_2$ -Teilchen und aus Wasser. Wenn ihm Wasser entzogen wird, ziehen sich die Poren zusammen, bis der Trübungspunkt (B in Fig. 129) erreicht ist. Hier hört die Kontraktion auf (Tabelle 53), die Räume der Poren und Kapillaren des Gels werden nahezu konstant.

Tabelle 53.

Wassergehalt und Volumen des  $\text{SiO}_2$ -Gels.

Wassergehalt in Mol	Volumen
122	29
75,7	18
45,2	11
23,2	4
11,3	3
2,8	1
2,2	0,86
1,7	0,75
1,0	0,73 beginnende Trübung
0,39	0,73
0,3	0,73

Weiterer Wasserverlust soll Entleerung der Kapillaren bringen und daher die Trübung. Bei C ist der ganze Wassergehalt der Kapillaren verbraucht und nur das adsorbierte Wasser ist noch übrig. Dieses Wasser wird längs der Linie CD abgegeben. Bei umgekehrter Reihenfolge füllen sich die Kapillaren bei höherem Dampfdruck (C'). Zsigmondy sagt, daß bei Austrocknung einer Kapillare das Wasser von einer gekrümmten Oberfläche von bestimmtem Radius verdampft wird, bei der Wiederfüllung aber die Benetzung nicht vollständig, daher die Krümmung größer und der Dampfdruck höher ist. Auf S. war hierfür die Formel abgeleitet worden

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_r} = \frac{2\sigma}{r_r},$$

die es erlaubt, aus dem Dampfdruck des wagerechten Kurvenstückes CD den Kapillarenradius abzuleiten. Es ergibt sich  $2,8 \mu\mu$ , was eine sehr feine ultramikroskopische Struktur ist. Interessant ist, daß Bestimmungen mit verschiedenen Dispersionsmitteln, Alkohol oder Benzol statt Wasser, an demselben Kieselsäuregel etwa denselben Radius ergeben, nämlich  $2,6$  und  $2,99 \mu\mu$  (Anderson) (310).

### • Elastizität.

Die Elastizität eines Gels hängt auch von den verschiedenen vorhandenen Stoffen ab. Ihre Messung ist ein Hilfsmittel, den Einfluß verschiedener Elektrolyte und Nichtelektrolyte auf das Gefüge zu studieren. Indessen haben bisher die vielfältigen Untersuchungen noch zu keinen sehr bestimmten Strukturvorstellungen geführt.

Bis vor kurzem waren nur makroskopische Methoden der

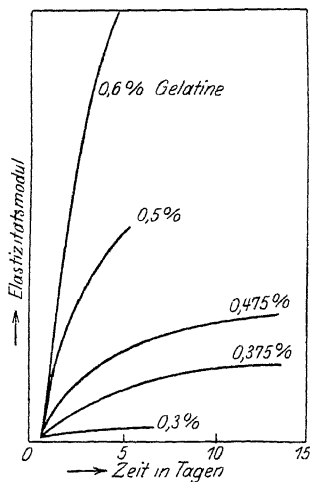


Fig. 130.

Zeitliche Veränderung des  
Elastizitätsmoduls in  
Gelatinegelen.

Elastizitätsmessung benutzt worden. Bei steifen Gelen war die Kompression oder Ausdehnung eines Gelblocks gemessen worden. Rohloff und Shinjo (311) betteten eine Kugel vom Radius  $R_1$  im Gel ein, das sich in einer äußeren, konzentrischen, feststehenden Kugel vom Radius  $R_0$  befand. Die innere Kugel wird mittels einer biflaren Aufhängung um einen Winkel  $\varphi$  gedreht. Der Elastizitätsmodul ergibt sich dann für den Grenzfall eines sehr großen äußeren Kugeldurchmessers gleich

$$E = \frac{m g a b}{4 \pi l R^3} \cdot \frac{\sin \varphi}{\varphi}.$$

$m$  ist das scheinbare Gewicht der Kugel,  $g$  die Beschleunigung der Schwerkraft,  $\varphi$  der Torsionswinkel der biflaren Aufhängung,  $a$ ,  $b$  und  $l$  sind Apparatenkonstanten. Rohloff und Shinjo fanden ein Anwachsen des Moduls mit der Zeit (Fig. 130) und mit der Konzentration.

Wenn man mit sehr schwachen Gelen arbeitet, ist es oft schwierig, den Torsionskopf zu manipulieren, ohne das Gel zu zerreißen. *Kraemer* und der Verfasser konstruierten deshalb eine Vorrichtung, die gestattet, den Aufhängungspunkt des bifilaren Drahtes mit einem Elektromagnet in Drehung zu versetzen. Der bifilare Draht ist an einem Eisenstab befestigt und dieser wiederum hängt an einem Draht. Das magnetische Feld wird von zwei Spulen mit Eisenkernen geliefert, die einen Elektromagnet um den Eisenstab herum bilden. Durch Drehung des Elektromagneten wird der Eisenstab, der den Torsionskopf bildet, mitgedreht. Die Drehung von Torsionskopf und Kugel wird in bekannter Weise mit Spiegel und Fernrohr abgelesen. Die Arbeit, die nach dieser Methode ausgeführt wird, ist noch nicht beendet.

Neuerdings haben *Freundlich* und *Seifriz* (312) ein vielversprechendes Verfahren ausgearbeitet, um die Elastizität von Gelen zu messen. Sie führen ein kleines Teilchen magnetisches Material, z. B. Nickelteilchen von 7 bis 18  $\mu$ , ins Gel ein und beobachten im Mikroskop seine Verschiebung im magnetischen Feld. Es gilt die Beziehung

$$E = \frac{P}{\Delta},$$

wo  $P$  die Kraft und  $\Delta$  die Verschiebung ist.

*Freundlichs* Mikromethode setzt uns auch in den Stand, die Elastizität von Solen zu studieren. *Freundlich* und *Seifriz* fanden, daß solche Sole, welche beim strömen Doppelbrechung zeigen, z. B. Benzopurpurinsol und Vanadinpentoxydol, elastisch sind, während ein altes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sol und zähe Flüssigkeiten, wie Glycerin und gesättigte Zuckerlösung, nicht elastisch sind.

Bei Gelatine steigt der Modul mit der Konzentration. *Leick* fand mittels der makroskopischen Methode die Werte der Tabelle 54 (Fig. 131) (313).

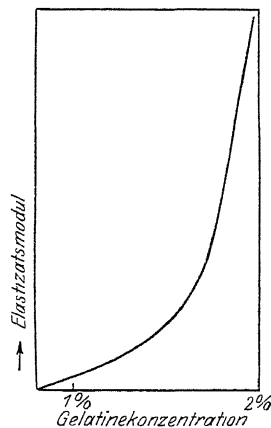


Fig. 131.  
Veränderung des  
Elastizitätsmoduls mit der  
Konzentration in Gelatine-  
gelen.

Tabelle 54.  
Elastizitätsmodul und Konzentration von Gelatingelen.

Konzentration in %	Modul (kg/mm <sup>2</sup> · 10 <sup>3</sup> )
10,0	2,42
10,2	2,66
18,6	9,78
19,9	9,77
30,0	15,45
32,0	21,57
45,0	29,44

Mittels der Mikromethode fand *Freundlich* folgende Werte für verdünnte Gelatine.

Tabelle 55.  
Elastizitätsmodul und Konzentration von Gelatingelen.

Konzentration	Modul in relativen Einheiten
0,8	1
0,9	4
1,0	4
1,1	19
1,2	56
1,3	43
1,4	77
1,5	67
1,6	83
1,7	91
1,8	227
1,9	333
2,0	400

Es ist interessant, daß *Freundlich* mit der Mikromethode große Inhomogenitäten in den Gelen fand; in verschiedenen Teilen desselben Gels verschiedene Werte. Das erklärt zum Teil die Unregelmäßigkeiten obiger Werte.



Die Elastizität von Gelatinegelen ändert sich merklich durch Zusatz von Fremdstoffen. *Leick* fand, daß Chloride und Nitrate den Modul herabsetzen, während Sulfate und Rohrzucker ihn erhöhen.

*Freundlich* studierte mittels der Mikromethode auch die Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze von der Konzentration. Sie hat ein Maximum bei der Konzentration, bei der das Gel sich bildet (Tabelle 56).

Tabelle 56.

Beziehung zwischen Elastizitätsgrenze und Konzentration von Gelatinegelen.

Konzentration	Elastizitätsgrenze in $\mu$
0,7	18
0,8	130
0,9	115
1,0	76
1,1	49
1,2	54
1,3	36
1,4	36
1,5	38
1,6	32
1,7	29
1,8	18
1,9	18
2,0	18

#### Diffusion und chemische Reaktionen in Gelen.

Ein recht wichtiges Problem ist die Diffusion in Gelen (314). Erstens liegt die Möglichkeit vor, aus Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit etwas über das Gefüge der Gele zu erfahren; und zweitens berühren sie physiologische Fragen von grundlegender Bedeutung.

*Graham* gab an, daß Kristalloide in schwachen Gelen mit etwa derselben Geschwindigkeit diffundieren, wie im reinen Dispersionsmittel. Später ließ sich indessen eine geringe Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit nachweisen. Alkali- und

Erdalkalichloride diffundieren fast ungestört, die meisten Säuren und Basen dagegen mit Ausnahme von Ammoniak werden verzögert, auch Sulfate diffundieren langsamer. In konzentrierten Gelen ist die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit ganz allgemein vorhanden, am ausgeprägtesten bei Stoffen von hohem Molargewicht und bei Kolloiden. Bis zu einem gewissen Grade scheint es sich um eine einfache mechanische Wirkung der Gelporen zu handeln. Wenn ihre durchschnittliche Weite abnimmt, d. h. wenn das Gel konzentrierter wird, nimmt die Diffusion sehr rasch ab (315). In vielen Fällen handelt es sich aber auch um spezifische Wechselwirkung zwischen den Gelteilchen und den diffundierenden Molekeln oder Teilchen, besonders wenn Adsorption zu beobachten ist (*Herzog u. Polotsky, Bechhold u. Ziegler*) (316).

Die meisten Membranen, die im lebenden Gewebe vorkommen oder die wir im Laboratorium benutzen, sind Gele, und ihre Durchlässigkeit ist daher hauptsächlich eine Frage der Diffusionsgeschwindigkeit im Membranstoff. Doch spielen noch andere Dinge hinein.

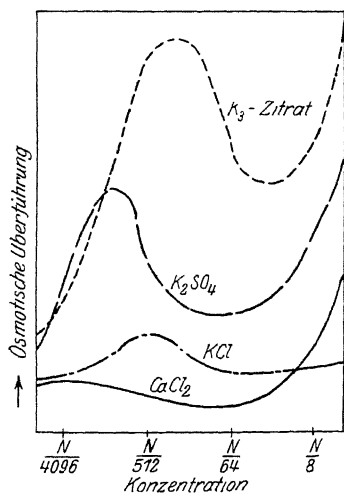


Fig. 132.  
Anomale Osmose.

Der diffundierende Stoff kann in der dispersen Phase des Gels löslich sein und dem Netzwerk des Gels entlang durch die Membran wandern. Eine Potentialdifferenz zu beiden Seiten der Membran kann auch vorhanden sein, und wenn gleichzeitig noch eine Potentialdifferenz zwischen dem frei beweglichen und dem adsorbierten Teil der Flüssigkeit in den Membranporen besteht, so wird eine osmotische Strömung der Flüssigkeit durch die Membran einsetzen. Man nennt diese Erscheinung die anormale Osmose und sie ist von *Bartell* (317) und von *Loeb* (318) studiert worden. Fig. 132

stellt, nach *Loeb*, die osmotische Strömung verschiedener Lösungen durch eine mit Gelatine getränkte Kollodiummembran dar.

Das Problem der chemischen Reaktionen in Gelen ist besonders für die Physiologie sehr wichtig. Die Tatsache, daß Mi-

schung und Konvektion ausgeschlossen ist, gibt den Reaktionen ein besonderes Gepräge; alle Stoffbewegung muß durch Diffusion geschehen. Die Reaktionen sind im Gel weit besser lokalisiert, als das in Lösungen oder Solen möglich ist; ja, es können, in Räumen von mikroskopischem Ausmaß, nebeneinander die verschiedensten Reaktionen vor sich gehen. Hierauf beruht wahrscheinlich die unendlich differenzierte chemische Aktivität des Protoplasmas.

Eine besondere Art der chemischen Reaktion in Gelen, die Erscheinung der sogenannten *Liesegangschen Ringe*, ist viel studiert (319). Sie zeigen sich dann, wenn ein Stoff in ein Gel hineindiffundiert, der mit einem Bestandteil des Gels einen Niederschlag gibt. Dann ist oft ein rythmischer Verlauf zu beobachten. *Liesegang's* erster, klassischer Versuch kann wie folgt angeordnet werden: In ein Reagenzrohr wird ein Gelatinegel gefüllt, das etwa 0,1%  $K_2CrO_4$  enthält, und ein etwa 8,5%iges Silbernitrat wird darüber geschichtet. In dem Maße, wie das Silbernitrat in das Chromatgel diffundiert, bildet sich eine Reihenfolge von Schichten roten Silberchromats. Statt ein Reagenzrohr mit der Chromatgelatine zu füllen, kann man sie auch als Film auf einer Glasplatte ausgießen, nach Erstarrung einen Tropfen Silberlösung darauf bringen und erhält dann eine Reihe konzentrischer Ringe von Silberchromat (Fig. 133, Tafel III).

Man glaubt, daß solche rythmischen Reaktionen bei manchen physiologischen Vorgängen von Bedeutung sind und auch bei gewissen geologischen Vorgängen mitsprechen. Die Bänderungen des Achats können als *Liesegangsche Ringe* erklärt werden, die sich in einem Kieselsäuregel gebildet haben. Die Theorie dieser Erscheinungen ist noch recht dürftig. Die Erklärung, die sich aufdrängt, stützt sich auf die Übersättigung, die zur Entstehung eines Niederschlags notwendig ist. Hat die Fällung an einem Punkt eingesetzt, so diffundiert der Inhalt der näheren Umgebung diesem Punkt zu und ein neuer Ausgangspunkt der Fällung kann sich erst in einiger Entfernung ausbilden. Es kann aber diese Theorie bei weitem nicht alle Tatsachen erklären, die bei der Bildung der *Liesegangschen* Schichtungen beobachtet worden sind. Nach der Meinung des Verfassers kann nur eine Mikrotechnik zu einem besseren Verständnis dieser wichtigen Erscheinung führen. Bisher sind nur halbqualitative Methoden ange-

wandt worden; der Charakter der Bänderung ist bei verschiedenen Stoffen und verschiedenen Bedingungen untersucht und beschrieben worden. Quantitative Bestimmungen der Konzentrationsänderungen an verschiedenen Punkten der Schichtung, die durch Mikromessungen der Lichtabsorption und der elektrischen Leitfähigkeit zu gewinnen wären, würden wahrscheinlich zu wichtigen Aufschlüssen führen.

#### 4. Teil.

### Der Zerfall des Kolloidteilchens.

Wir haben nun den Lebenslauf des Kolloidteilchens von seiner Bildung bis zur Ausflockung und Gelbildung verfolgt und haben seine Eigenschaften kennen gelernt. Es bleibt noch eins übrig: die Untersuchung des Zerfalls der Teilchen. Das Studium dieses Vorgangs wird sich vielleicht in Zukunft sehr fruchtbar erweisen, aber bisher haben sich wenige Forscher auf diesem Felde versucht. Der Teil 4 dieser Kolloidchemie dient daher nur dem Zwecke, die Aufmerksamkeit auf das Problem zu lenken, das hier vorliegt.

Der Zerfall des Teilchens kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Das Teilchen kann durch ein geeignetes Lösungsmittel in molekulare Lösung gebracht werden, oder, eine sehr wichtige Erscheinung, es können verschiedene Teilchen zusammen kristallisieren und statt eines losen Aggregates einen regelrechten Kristall bilden. Das Teilchen kann natürlich auch durch chemische Reaktionen zerstört werden. Das Zusammenwachsen der Einzelteilchen spielt in den Veränderungen, denen manche Gele unterliegen, eine bedeutende Rolle. Wahrscheinlich ist dieser Zerfall kolloidaler Teilchen wichtig in geologischen, wie auch biologischen Vorgängen.

33. *Hamburger*, Koll.-Zeitschr., **23**, 177 (1918)
34. *W. Thomson*, Phil. Mag. (4), **42**, 448 (1871).
- 35. Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 63 (1922).
36. *J. J. Thomson*, Conduction of Electricity through Gases, S. 149 (1903).
37. *C. T. A. Wilson*, Phil. Trans. **A 189**, 265 (1897), **A 192**, 403 (1899); Proc. Roy Soc. **A 85**, 285 (1911); **A 87**, 277 (1912).
38. *Andrén*, Zahlung und Messung der komplexen Moleküle einiger Dämpfe nach einer neuen Kondensationstheorie, Diss. Upsala, S. 28 (1918)
39. Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 437 (1922).
40. *Kohlschütter* und *Ehlers*, Zeitschr. Elektrochem., **18**, 373 (1912).
41. *Kohlschütter* und *Noll*, Zeitschr. Elektrochem., **18**, 419 (1912); *Kohlschütter*, Jahrbuch Radioakt., **9**, 355 (1912).
42. *Nordlund*, Quecksilberhydrosol, Diss. Upsala, S. 22 (1918); Koll.-Zeitschr., **26**, 121 (1920).
- 43. *Svedberg*, Meddel. Nobelinst., Stockholm, **5**, No. 10, S. 3 (1919).
44. *Bredig*, Zeitschr. angew. Chem., **1898**, S. 951; Anorganische Fermente (Leipzig 1901), Zeitschr. phys. Chem., **32**, 127 (1900).
45. *Svedberg*, Meddel. Nobelinst., Stockholm, **5**, No. 10, S. 4 (1919).
46. *Börjeson*, Electric Synthesis of Colloids, Diss. Upsala (1921).
47. *Svedberg*, Ber. Deutsch. chem. Ges., **39**, 1705 (1906); Nova Acta, Upsala (4), **2**, No. 1 (1907).
48. *Bodforss* und *Frölich*, Kolloidchem. Beih., **16**, 301 (1922)
49. *Börjeson* und *Svedberg*, Koll.-Zeitschr., **25**, 154 (1919).
50. *Nordlund*, Quecksilberhydrosol, S. 86.
51. *Börjeson*, Electric Synthesis of Colloids.
52. *Tammann*, Zeitschr. anorg. Chem., **87**, 248 (1914).
53. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 437 (1922).
54. *Wilh. Ostwald*, Zeitschr. phys. Chem., **34**, 503 (1900); vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 208 (1922).
55. *Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903).
56. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 449 (1922)
57. *Walton* und *Brann*, Journ. Amer. Chem. Soc., **38**, 317 (1916); *Brann*, Journ. Amer. Chem. Soc., **40**, 1168 (1918).
58. *Marc*, Zeitschr. phys. Chem. **68**, 112 (1910); **73**, 708 (1910).
59. *Reinders*, Zeitschr. phys. Chem. **77**, 680 (1911).
60. *Wo. Ostwald* und *v. Weimarn*, Koll.-Zeitschr., **6**, 181 (1910).
61. *Svedberg*, Engl. Patent, No. 12 108 (1908).
62. *v. Weimarn*, Dispersoidchemie, S. 67.
63. Vergl. *Svedberg*, Herstellung kolloider Lösungen, S. 222.
64. *Nordenson*, Über die Bedeutung des Lichtes für die Bildung und Stabilität kolloider Lösungen, Diss. Upsala, S. 107 (1914); *Svedberg*, Formation of Colloids, S. 61 (1921).
65. *Reitstötter*, Kolloidchem. Beih., **9**, 248 (1917); *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 148 (1920).
66. *Doerincel*, Zeitschr. anorg. Chem., **63**, 344 (1909).
67. *Naumoff*, Zeitschr. anorg. Chem., **88**, 43 (1914), *Vanino* und *Hartl*, Koll.-Zeitschr., **1**, 272 (1907).

68. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 144 (1920).
69. *Hiege*, Zeitschr. anorg. Chem., **91**, 145 (1915).
70. *Svedberg*, Koll.-Zeitschr., **5**, 318 (1909).
71. *Nordenson*, Diss., S. 122.
72. *Zsigmondy*, Zur Erkenntniss der Kolloide, S. 128 (1905); *Siedentopf* und *Zsigmondy*, Ann. Phys. (4), **10**, 1 (1903).
73. *Kohlschütter*, Zeitschr. Elektrochem. **14**, 49 (1908); Koll.-Zeitschr. **12**, 285 (1913).
74. *Kohlschütter* und *Fischmann*, Liebigs Annal., **387**, 86 (1911).
75. *Lüppo-Cramer*, Koll.-Zeitschr., **7**, 99 (1910).
76. *Carey Lea*, Amer. Journ. Science (3), **37**, 476 (1889).
77. *Odén*, Zeitschr. phys. Chem., **78**, 682 (1912).
78. *Kohlschütter*, Koll.-Zeitschr., **12**, 289 (1913).
79. *Billiter*, Ber. Deutsch. chem. Ges., **35**, 1929 (1902).
80. *Svedberg*, Formation of Colloids, S. 80.
81. *Nordenson*, Kolloidchem. Beih., **7**, 130 (1915).
82. *Svedberg*, Koll.-Zeitschr., **6**, 129 (1910).
83. *Nordenson*, Kolloidchem. Beih., **7**, 91 (1915).
84. *Paal*, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **35**, 2224, 2236 (1902); **37**, 124 (1904); **38**, 526, 534, 1398 (1905); **39**, 1550 (1906); **40**, 1392 (1907); **50**, 722 (1917).
85. *Odén*, Nova Acta, Upsala (4), **3**, No. 4 (1913).
86. *Freundlich* und *Scholz*, Kolloidchem. Beih., **16**, 234 (1922).
87. *Odén*, Nova Acta.
88. *Wa. Ostwald*, Koll.-Zeitschr., **15**, 204 (1914); *Hatschek* und *Thorne*, Koll.-Zeitschr., **33**, 1 (1923).
89. *R. Lorenz*, Zeitschr. anorg. Chem., **91**, 46, 57, 61 (1915); Koll.-Zeitschr., **18**, 177 (1916).
90. *Siedentopf*, Phys. Zeitschr., **6**, 855 (1905).
91. *Svedberg*, Photogr. Journ., April 1922.
92. *Trivelli*, *Richter* und *Sheppard*, Photogr. Journ., September 1922.
93. *Svedberg*, Zeitschr. wiss. Photogr., **20**, 36 (1920).
94. *Slade* und *Higson*, Proc. Roy. Soc. **A 98**, 154 (1920).
95. *Svedberg* und *Andersson*, Photogr. Journ., August 1921.
96. *Svedberg*, Photogr. Journ., Juli 1922.
97. *Svedberg*, Photogr. Journ., April und Juli 1922.
98. *Clark*, Britt. Journ. Phot., **69**, 462 (1922).
99. *Svedberg*, Photogr. Journ., Juli 1922.
100. *Toy*, Phil. Mag. (4), **44**, 352 (1922).
101. *Silberstein*, Phil. Mag. (4), **44**, 257, 956 (1922); **45**, 1062 (1923).
102. *Odén*, Arkiv för Kemi, Stockholm, **7**, No. 26 (1920).
103. *Picton* und *Linder*, Journ. Chem. Soc., **61**, 137 (1892); **67**, 63 (1895).
104. *Börjeson*, Koll.-Zeitschr., **27**, 18 (1920).
105. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 24 (Leipzig 1912).
106. *Lottermoser*, Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 293 (1907).
107. *Paal* und *Kühn*, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **39**, 2859, 2863 (1906); **41**, 51, 58 (1908).
108. *Wolski*, Kolloidchem. Beih., **13**, 137 (1920).

109. *Martin*, Journ. phys. Chem., **24**, 478 (1920).
110. *Sörensen*, Meddel. Carlsberg Lab., Kjöbenhavn, **12**, 25 (1917).
111. *Zsigmondy* und *Heyer*, Zeitschr. anorg. Chem., **68**, 169 (1910).
112. *Mal'fitemo*, Comptes rend., **139**, 1221 (1904).
113. *Ducheux*, Comptes rend., **140**, 1468, 1544 (1905).
114. *Bechhold*, Zeitschr. phys. Chem., **60**, 257 (1907). **64**, 328 (1908).
115. *Wegelein*, Koll.-Zeitschr., **18**, 225 (1916).
116. *Odén*, Nova Acta, S. 66.
117. *Kröger*, Koll.-Zeitschr., **30**, 16 (1922).
118. *Westgren*, Zeitschr. anorg. Chem., **94**, 193 (1916).
119. *Wi. Ostwald*, Zeitschr. phys. Chem., **64**, 508 (1908).
120. *Einstein*, Ann. Phys. (4), **17**, 549 (1905).
121. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 406 (1920).
122. *Stefan*, Sitzungsber., Akad. Wiss. Mathem.-Nat. Kl., Wien, **79** II, 161 (1879).
123. *Scheffer*, Zeitschr. phys. Chem., **2**, 393 (1888).
124. *Kawalki*, Anal. Phys. (3), **52**, 185 (1894).
125. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 78 (1912).
126. *Westgren*, Zeitschr. phys. Chem., **89**, 63 (1914).
127. *Smoluchowski*, Annal. Phys. (4), **21**, 756 (1906).
128. *Perrin*, Comptes rend., **146**, 968 (1908).
129. *Westgren*, Arkiv för Matematik, Stockholm, **9**, No. 5 (1913), Zeitschr. phys. Chem., **89**, 63 (1914).
130. *Perrin*, Comptes rend., **147**, 530, 594 (1908); **152**, 1165, 1380 (1911); Ann. de chim. et de phys. (8), **18**, 5 (1909).
131. *Westgren*, Zeitschr. anorg. Chem., **93**, 231 (1915).
132. *Porter* und *Hedges*, Phil. Mag. (6), **44**, 641 (1922).
133. *Burton*, Proc. Roy. Soc. A, **100**, 414 (1922).
134. *Constantin*, Comptes rend., **158**, 1341 (1914).
135. *Brown*, Phil. Mag., **6**, 161 (1829).
136. *Wiener*, Annal. Phys. (2), **118**, 79 (1863).
137. *Thirion*, Revue des questions scient., Bruxelles, **7**, 44, 53 (Jan. 1888).
138. *Langevin*, Comptes rend., **146**, 530 (1908).
139. *De Haas-Lorentz*, Die Brownsche Bewegung (Braunschweig 1913).
140. *Smoluchowski*, Phys. Zeitschr., **17**, 557 (1916).
141. *Svedberg*, Zeitschr. Elektrochem., **12**, 853, 909 (1906); Nova Acta, Upsala (4), **2**, No. 1 (1907).
142. *Seddig*, Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 182. Phys. Zeitschr., **9**, 465 (1908).
143. *Henri*, Comptes rend., **146**, 1024; **147**, 62 (1908).
144. Comptes rend., **147**, 1044 (1908); **149**, 477 (1909). Ann. de chim. et de phys. (8), **18**, 5 (1909).
145. *Perrin*, Comptes rend., **149**, 549 (1909).
146. *Svedberg*, Koll.-Zeitschr., **7**, 1 (1910).
147. *Svedberg* und *Inouye*, Arkiv för Kemi, Stockholm, **4**, No. 19 (1911).
148. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 124.
149. *Siedentopf*, Zeitschr. wiss. Mikroskop., **26**, 391 (1909).



150. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, l. c., S. 138.
151. *Nordlund*, Zeitschr. phys. Chem., **87**, 40 (1914).
152. *H. A. Lorentz*, Abhandl. über theor. Phys., **1**, 23 (1906).
153. *Smoluchowski*, Phys. Zeitschr., **13**, 1069 (1912).
154. Vergl. *Fürth*, Schwankungserscheinungen in der Physik (Braunschweig 1920).
155. *Svedberg*, Zeitschr. phys. Chem., **73**, 547 (1910). Die Existenz der Moleküle, S. 155.
156. *Westgren*, Arkiv för Matematik, Stockholm, **11**, No. 8 (1916).
157. *Constantin*, Comptes rend., **158**, 1341 (1914).
158. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 181.
159. *Smoluchowski*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Mathem.-Nat. Kl. Wien, **123**, 2381 (1915); Phys. Zeitschr., **16**, 321 (1915); Koll.-Zeitschr., **18**, 48 (1916).
160. *Anding*, Sechstellige Tafeln der Besselschen Functionen imaginären Argumentes (Leipzig 1911).
161. *Westgren*, Arkiv för Matematik, Stockholm, **11**, No. 14 (1916); **13**, No. 14 (1918).
162. Vergl. *Siedentopf*, Zeitschr. wiss. Mikroskop., **26**, 391 (1909).
163. *Zsigmondy*, Phys. Zeitschr., **14**, 975 (1913); Kolloidchemie, S. 12 (1920).
164. *Zsigmondy*, Zeitschr. Elektrochem., **12**, 631 (1906).
165. *Siedentopf*, Zeitschr. wiss. Mikroskop., **24**, 382 (1908); **25**, 273 (1908).
166. *Cotton und Mouton*, Comptes rend., **136**, 1657 (1903).
167. *Siedentopf*, Zeitschr. wiss. Mikroskop., **24**, 104 (1907).
168. *Siedentopf*, Verhandl. Deutsch. phys. Ges., **12**, 1 (1910).
169. *Jentsch*, Verhandl. Deutsch. phys. Ges., **12**, 975, 992 (1910).
170. *Siedentopf*, Zeitschr. wiss. Mikroskop., **25**, 273 (1908).
171. *Regener in Freundlich*, Kapillarchemie, S. 1076 (1922).
172. *Zsigmondy*, Zeitschr. phys. Chem., **56**, 65, 77 (1906).
173. *Westgren*, Die Brownsche Bewegung. Diss. Upsala, S. 68 (1915).
174. *Börjeson*, Koll.-Zeitschr., **27**, 18 (1920).
175. *Lindemann und Svedberg*, Koll.-Zeitschr., **29**, 1 (1921).
176. *Stokes*, Cambr. Phil. Trans., **8**, 287 (1847); **9**, 8 (1851); vergl. *Smoluchowski*, Intern. Congr. of Mathematics, Cambridge, August 1912.
177. *Westgren*, Diss. (1915).
178. *Faxén*, Annal. Phys. (4), **68**, 89 (1922).
- 178a. *Svedberg und Nichols*, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 2910 (1923).
- 178b. *Svedberg und Rinde*, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 2677 (1924); *Svedberg*, Koll.-Zeitschr., Zsigmondy-Festschrift, S. 53 (1925).
- 178c. *Stefan*, Sitzungsber. Wiener Akad. Wiss. Math.-Nat. Klasse, **79** II, 176 (1879); *Baur*, Biochem. Zeitschr., **100**, 52 (1919); *Einstein*, Annal. Phys. (4), **17**, 549 (1905); **19**, 289 (1906).
- 178d. *Czuber*, Wahrscheinlichkeitsberechnung (Leipzig 1919).
179. *Svedberg und Estrup*, Koll.-Zeitschr., **9**, 259 (1911).
180. *Svedberg und Rinde*, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 943 (1923).
181. *Odén*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **36**, 219 (1916); Int. Mitt. Bodenkunde, 1915, Bull. Geolog. Inst. Upsala, **16** (1916).
182. *Sörensen*, Meddel. Carlsberg Lab., Kjöbenhavn, **12**, 255 (1917).

183. *Duchaux*, Journ. de chim. phys. **7**, 405 (1909).
184. *Biltz und v. Vegesack*, Zeitschr. phys. Chem., **68**, 357 (1910); **73**, 484 (1910).
185. *Herzog*, Zeitschr. Elektrochem., **13**, 533 (1907).
186. *Herzog und Polotsky*, Zeitschr. phys. Chem., **87**, 449 (1914); Zeitschr. Elektrochem., **17**, 679 (1911).
187. *Dabrowski*, Bull. Acad. Sc. Cracovie, classe math. et nat., A, Juni 1912.
188. *Westgren*, Zeitschr. anorg. Chem., **94**, 193 (1916).
189. *Beckhold*, Zeitschr. phys. Chem., **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908).
190. *Scherrer in Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 387 (1920).
191. *Svedberg*, Die Existenz der Moleküle, S. 5 (1912).
192. *Pihlblad*, Lichtabsorption und Teilchengröße, Diss. Upsala, 1918.
193. Siehe *Svedberg und Rinde*, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 943 (1923).
194. *Mie*, Annal. Phys. (4), **25**, 377 (1908).
195. *J. W. Strutt*, Phil. Mag. (5), **12**, 81 (1881).
196. *Garnett*, Phil. Trans., A **203**, 385 (1904), **205**, 237 (1906).
197. *Rayleigh*, Phil. Mag. (5), **47**, 377 (1899).
198. *Mecklenburg*, Koll.-Zeitschr., **14**, 172 (1914); **15**, 149 (1914).
199. *Mecklenburg*, Koll.-Zeitschr., **16**, 97 (1915).
200. *Freundlich*, Zeitschr. phys. Chem. **57**, 385 (1907); vergl. Kapillarchemie, S. 552 (1922).
201. *Freundlich und Diesselhorst*, Phys. Zeitschr., **17**, 117 (1916).
202. *Zocher*, Zeitschr. phys. Chem., **98**, 293 (1921).
203. Vergl. *Gans*, Annal. Phys. (4), **37**, 881 (1912).
204. *Björnsthål*, Phil. Mag. (6), **42**, 352 (1921).
205. *Devar*, Proc. Roy. Soc., **74**, 124 (1905).
206. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 232 (1922).
207. *G. C. Schmidt*, Zeitschr. phys. Chem., **74**, 689 (1910).
208. *Marc*, Zeitschr. phys. Chem., **75**, 710 (1911), **81**, 641 (1913).
209. *Arrhenius*, Meddel. Nobelinst., Stockholm, **2**, No. 7 (1911).
210. *G. C. Schmidt*, Zeitschr. phys. Chem., **77**, 644 (1911); **78**, 667 (1912).
211. *Gibbs*, Thermodynam. Studien, S. 271.
212. *Milner*, Phil. Mag. (6), **13**, 96 (1907).
213. *Langmuir*, Journ. Amer. Chem. Soc., **38**, 2267 (1916); **39**, 1883 (1917); **40**, 1361 (1918); vergl. *Dushman*, High Vacuum, S. 205 (1922).
214. *Paneth*, Zeitschr. phys. Chem., **101**, 480 (1922).
215. *Gustaver*, Kolloidchem. Beih., **15**, 185 (1922).
216. *Eucken*, Ber. Deutsch. phys. Ges., **16**, 345 (1914).
217. *Polányi*, Ber. Deutsch. phys. Ges., **16**, 1012 (1914); **18**, 55 (1916); Zeitschr. Elektrochem., **26**, 370 (1920).
218. *Osaka*, Mem. Coll. Sc. Kyoto, **1**, No. 6 (1915).
219. *Odén und Andersson*, Journ. Phys. Chem., **25**, 311 (1911); *Odén und Langelius*, Journ. Phys. Chem., **25**, 385 (1921).
220. *Rona und Michaelis*, Biochem. Zeitschr., **97**, 94 (1919).
221. Vergl. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 97 (1920).
222. *Kruijt*, Koll.-Zeitschr., **20**, 239 (1917).
- 222a. *Svedberg*, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 2673 (1924).

- 222b. *Svedberg und Rinde*, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 2690 (1924).  
223. *Reuss*, Mém. Soc. Nat. Moscou, **2**, 327 (1809).  
224. *Helmholtz*, Annal. Phys. (2), **7**, 337 (1879).  
225. *Perrin*, Journ. chim. phys., **2**, 601 (1904).  
226. *Smoluchowski*, Bull. Acad. Sc. Cracovie, 1903, S. 182; vergl. *Graetz*, Handbuch d. Elektr., **2**, 366 (1914).  
227. *Saxén*, Annal. Phys. (2), **47**, 46 (1892).  
228. *Freundlich und Rona*, Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss., **20**, 397 (1920).  
229. *Burton*, Phil. Mag. (6), **11**, 436 (1906).  
230. *Michaelis*, Biochem. Zeitschr., **16**, 81 (1908).  
231. *Svedberg und Jette*, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 954 (1923).  
231a. *Svedberg und Scott*, Journ. Amer. Soc., **46**, 2700 (1924).  
232. *Svedberg*, Nova Acta, Upsala (4), **2**, No. 1, S. 149 (1907).  
233. *Ellis*, Zeitschr. phys. Chem., **78**, 321 (1912).  
234. *Smoluchowski in Graetz*, Handb. d. Elektriz., **2**, 382 (Leipzig 1914).  
235. *Svedberg und Andersson*, Koll.-Zeitschr., **24**, 156 (1919).  
236. Vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 349 (1922).  
237. *Gouy*, Journ. d. phys. (4), **9**, 457 (1910); vergl. *Billiter*, Zeitschr. phys. Chem., **45**, 307 (1903).  
238. *v. Hevesy*, Koll.-Zeitschr., **21**, 129 (1917).  
239. *Smoluchowski*, Phys. Zeitschr., **6**, 529 (1905).  
240. *Nordenson*, Koll.-Zeitschr., **16**, 65 (1915).  
241. *Nordlund*, Quecksilberhydrosole, S. 86 (1918).  
242. *MacBain*, Britt. Assoc. Adv. Sc. 3. rep. on Coll. Chem. S. 2 (1920); vergl. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 775 (1922).  
243. *Billiter*, Zeitschr. phys. Chem., **45**, 307 (1903); **48**, 513 (1904); **49**, 709 (1904); **51**, 167 (1905); Annal. Phys. (4), **11**, 913 (1913).  
244. *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 340 (1922).  
245. *Smoluchowski in Graetz*, Handb. d. Elektriz., **2**, 393 (1914).  
246. *Michaelis*, siehe z. B. Die Wasserstoffionenkonzentrationen **1**, 52 (Berlin 1922).  
247. *Wo. Ostwald und Mündler*, Koll.-Zeitschr., **24**, 7 (1919).  
248. *Donnan*, Zeitschr. Elektrochem., **17**, 572 (1911).  
249. *Donnan und Mitarbeiter*, Journ. Chem. Soc., **99**, 1554 (1911); **105**, 1941 (1914); **115**, 1313 (1919).  
250. *Procter und J. A. Wilson*, Journ. Chem. Soc., **109**, 307 (1916); *J. A. Wilson und W. H. Wilson*, Journ. Amer. Chem. Soc., **40**, 886 (1918).  
251. *Loeb*, siehe z. B. Proteins and the Theory of Colloidal Behavior, S. 120 (1922).  
252. *Loeb*, Proteins usw., S. 177 (1922).  
253. *Sörensen*, Meddel. Carlsberg lab., Kjöbenhavn, **12**, 255 (1917).  
254. *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 382 (1920).  
255. *Loeb*, Proteins usw., S. 150 (1922).  
256. *Loeb und Kuntz*, Journ. Gen. Physiol., **5**, 505 (1923).  
257. *Einstein*, Annal. Phys. (4), **19**, 289 (1906); Koll.-Zeitschr. **27**, 137 (1920).  
258. *Odén*, Zeitschr. phys. Chem., **80**, 709 (1912).  
259. *Smoluchowski*, Koll.-Zeitschr., **18**, 194 (1916).

260. *Pauli*, siehe z. B. *Colloid Chemistry of the Proteins*, S. 39 (1922).  
261. *Pauli*, *Colloid Chemistry*, I. c., S. 11.  
• 262. *Hatschek*, *Koll.-Zeitschr.*, **11**, 280 (1912).  
263. *Loeb*, *Proteins usw.*, S. 195 (1922).  
264. *Hatschek*, *Koll.-Zeitschr.*, **13**, 88 (1913).  
265. *Couette*, *Ann. de chim. et de phys.* (5), **21**, 433 (1890).  
266. *Sheppard*, *Gelatin in Photography*, S. 196 (1923).  
267. *Perrin*, *Journ. chim. phys.*, **3**, 84 (1905).  
268. *Freundlich*, *Kapillarchemie*, S. 496 (1922).  
269. *Powis*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **89**, 186 (1915).  
270. *Powis*, *Journ. Chem. Soc.*, **109**, 734 (1916).  
271. *Freundlich*, *Koll.-Zeitschr.*, **1**, 321 (1907); *Zeitschr. phys. Chem.*, **73**, 385 (1910); *Kapillarchemie*, S. 575 (1922).  
272. *Buxton und Teague*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **57**, 72 (1906).  
• 273. *Freundlich und Scholz*, *Kolloidchem. Beih.*, **16**, 267 (1922).  
274. *Billiter*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **51**, 142 (1905).  
275. *Zsigmondy*, *Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen*, 1917, S. 1; *Zeitschr. phys. Chem.*, **92**, 600 (1917).  
276. *Galecki*, *Zeitschr. anorg. Chem.*, **74**, 199 (1912).  
277. *Smoluchowski*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).  
278. *Westgren und Reitstötter*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **92**, 750 (1918); *Journ. Phys. Chem.*, **26**, 537 (1922).  
279. *Westgren*, *Arkiv för kemi, Stockholm*, **7**, No. 6 (1918).  
280. *Kruyt und van Arkel*, *Rec. trav. chim. d. Pays-Bas* (4), **39**, 656 (1920); **40**, 169 (1921).  
281. Vergl. *Freundlich*, *Kapillarchemie*, S. 647.  
282. *Svedberg*, *Koll.-Zeitschr.*, **2**, 142 (1907).  
283. *Lindeman und Svedberg*, *Koll.-Zeitschr.*, **29**, 1 (1921).  
284. *Nordenson*, *Die Bedeutung des Lichtes usw.*, Diss., S. 138.  
285. *Odén*, *Nova Acta, Upsala* (4), **3**, No. 4 (1913).  
286. *Svedberg*, *Koll.-Zeitschr.*, **4**, 49 (1909).  
287. *Freundlich und Scholz*, *Kolloidchem. Beih.*, **16**, 234 (1922).  
288. *Zsigmondy*, *Kolloidchemie*, S. 238 (1920).  
289. *Mecklenburg*, *Zeitschr. anorg. Chem.*, **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912).  
290. *Pauli*, *Colloid Chemistry of the Proteins* (1922).  
291. Vergl. *Freundlich*, *Kapillarchemie*, S. 795.  
292. *Brossa und Freundlich*, *Zeitschr. phys. Chem.*, **89**, 306 (1915).  
293. *Windisch und Bermann*, *Wochenschr. f. Brauerei*, **37**, 130 (1920).  
294. *Reitstötter*, *Zeitschr. f. Immunitätsforsch.*, **30**, 507 (1920).  
295. *Bechhold*, *Colloids in Biology and Medicine*, S. 203 (1919).  
296. *Zsigmondy*, *Kolloidchemie*, S. 173.  
297. *Heubner und Jakobs*, *Biochem. Zeitschr.*, **58**, 352 (1913).  
298. *Reitstötter*, *Zeitschr. f. Immunitätsforsch.*, **30**, 468 (1920).  
299. *Chick und Martin*, *Kolloidchem. Beih.*, **5**, 49 (1913).  
300. *Arisz*, *Kolloidchem. Beih.*, **7**, 1 (1915).  
301. *Schryver*, *Proc. Roy. Soc.*, B, **83**, 96 (1911); **87**, 366 (1914).  
302. *Traube und Köhler*, *Intern. Zeitschr. phys.-chem. Biolog.*, **2**, 42 (1916).

- 303 *Katz*, Kolloidchem. Beih., **9**, 1 (1917).
- 304 *Posnjak*, Kolloidchem. Beih., **3**, 417 (1912).
- 305 *Freundlich* und *Posnjak*, Kolloidchem. Beih., **3**, 443 (1912).
- 306 *Chiari*, Biochem. Zeitschr., **33**, 167 (1911).
- 307 *Loeb*, Proteins usw., S. 189 (1922).
- 308 *van Bemmelen*, Zeitschr. anorg. Chem., **13**, 233 (1897); **18**, 14. 98 (1898);  
**30**, 265 (1902); **59**, 225 (1908), **62**, 1 (1909).
- 309 *Zsigmondy*, Kolloidchemie, S. 224 (1920).
- 310 *Anderson*, Zeitschr. phys. Chem., **88**, 191 (1914).
- 311 *Rohloff* und *Shinjo*, Phys. Zeitschr., **8**, 442 (1907).
- 312 *Freundlich* und *Sejriz*, Zeitschr. phys. Chem., **104**, 233 (1923).
- 313 *Leick*, Annal. Phys. (4), **14**, 139 (1904).
- 314 *Freundlich*, Kapillarchemie, S. 1002.
- 315 *Herzog* und *Polotzky*, Zeitschr. phys. Chem., **87**, 449 (1914).
- 316 *Bechhold* und *Ziegler*, Zeitschr. phys. Chem., **56**, 105 (1906).
- 317 *Bartell*, Journ. Amer. Chem. Soc., **36**, 646 (1914).
- 318 *Loeb*, Journ. Gen. Physiol., **1**, 717 (1919); **2**, 173 (1919); **2**, 563 (1920).
- 319 *Liesegang*, Naturwiss. Wochenschr., **11**, 353 (1896); vergl. *Freundlich*,  
Kapillarchemie, S. 1009.

## Lehrbücher.

- Bancroft*, Applied Colloid Chemistry. New York 1921.
- Bechhold*, Die Kolloide in der Biochemie. Dresden 1921.
- Burton*, The Physical Properties of Colloidal Solutions. London 1921.
- Freundlich*, Kapillarchemie. Leipzig 1923.
- Hatschek*, Laboratory Manual of Elementary Colloid Chemistry. London 1920.
- Hatschek*, An Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids. London 1922.
- Holmes*, Laboratory Manual of Colloids Chemistry. New York 1922.
- Ostwald*, Kleines Praktikum der Kolloidchemie. Leipzig 1920.
- Svedberg*, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen. Dresden 1909.
- Svedberg*, The Formation of Colloids. London 1921.
- Zsigmondy*, Kolloidchemie. Leipzig 1920.

# Tafel I.

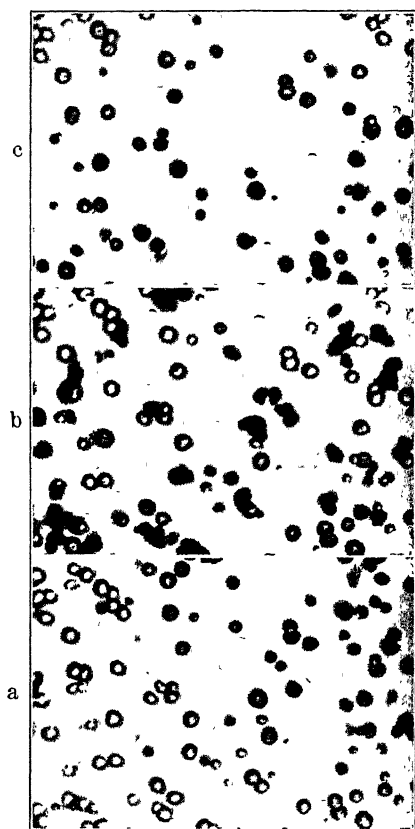


Fig. 23.

Mikrophotogramm der Körner einer photographischen Emulsion. a vor der Entwicklung; b nach der Entwicklung; c nach Entwicklung und Weglösung des reduzierten Silbers.



Fig. 25.

Mikrophotogramm entwicklungsfähiger Keime. a mit  $\alpha$ -Strahlen belichtet und entwickelt, b fixiert, c a über b gelegt.

## Tafel II.

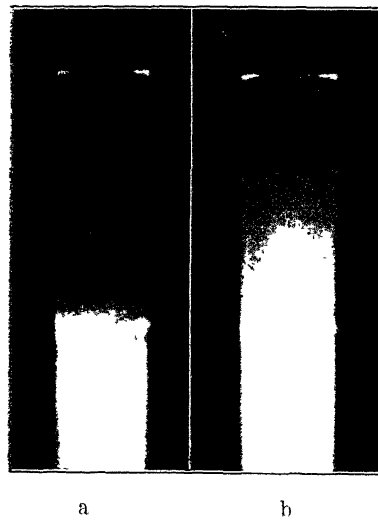
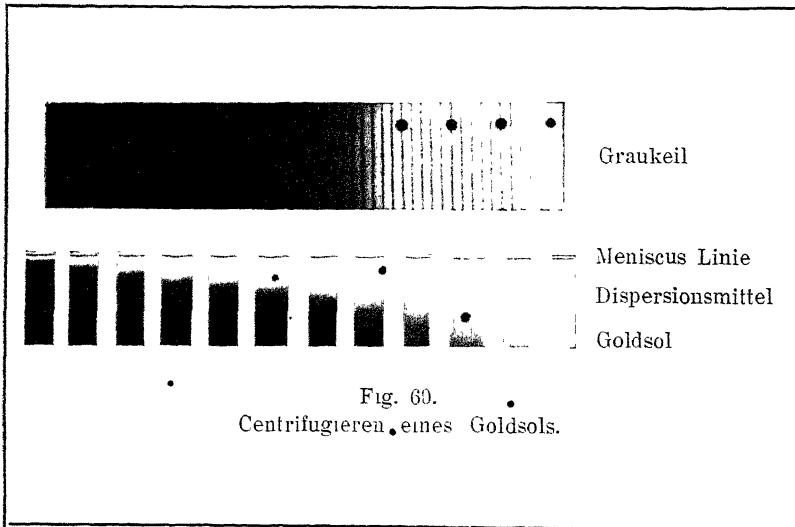


Fig. 97.  
Fluoreszenzphotogramme von  
Proteinkataphorese.

### Tafel III.

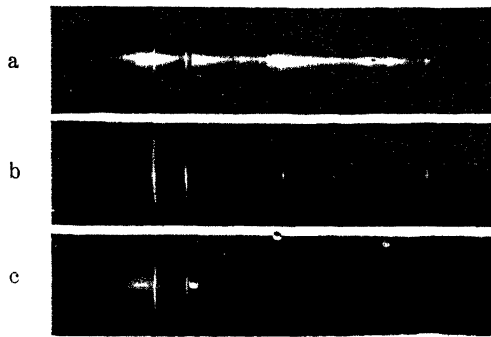
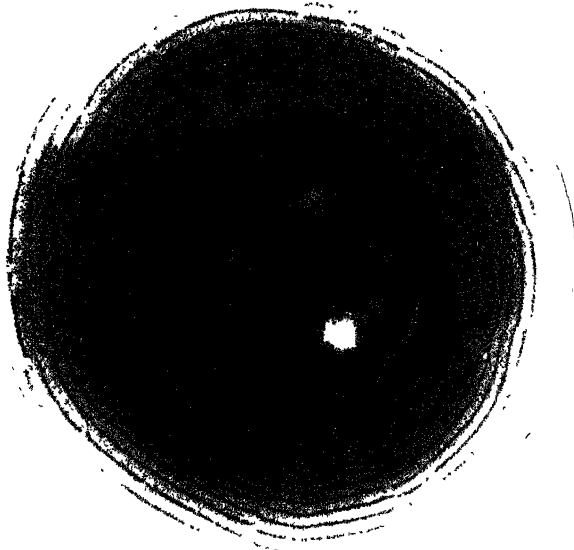


Fig. 9.

Silberbogenspektren: a) ist das Spektrum des freien, in Alkohol brennenden Silberbogens. b) ist das Spektrum des Silberbogens in Stickstoff. c) ist das Spektrum des eingeschlossenen Bogens in Alkohol.



*Liesegangsche Ringe.*  
Silberchromat in Gelatine.  
Fig. 133.





## Namenregister.

- |   |   |
|---|---|
| <i>Abbe</i> 115.                              | <i>Dabrowski</i> 101, 145.                      |
| <i>Anderson</i> 236.                          | <i>Davy</i> 9.                                  |
| <i>Andersson</i> 65, 67, 186.                 | <i>Debye</i> 150.                               |
| <i>Anding</i> 111.                            | <i>De Haas-Lorentz</i> 96.                      |
| <i>Andrén</i> 23.                             | <i>Dewar</i> 205.                               |
| <i>Arisz</i> 230.                             | <i>Diesselhorst</i> 157.                        |
| <i>Arrhenius</i> 164.                         | <i>Doerinckel</i> 47.                           |
| <i>Bancroft</i> 238.                          | <i>Donnan</i> 145, 199, 200, 201, 202, 234.     |
| <i>Bartell</i> 240.                           | <i>Duclaux</i> 75, 145.                         |
| <i>Beckhold</i> 78, 148, 225, 240.            | <i>Dushman</i> 165.                             |
| <i>Beer</i> 151.                              | <i>Eastman Kodak Laboratory</i> 61.             |
| <i>Bermann</i> 225.                           | <i>Ehlers</i> 24.                               |
| <i>Berzelius</i> 5, 9, 15.                    | <i>Einstein</i> 8, 83, 88, 94, 96, 98, 99, 100, |
| <i>Billiter</i> 53, 194, 210.                 | 101, 104, 203, 204, 205.                        |
| <i>Biltz</i> 145.                             | <i>Electro Filtres Co.</i> 80.                  |
| <i>Bjerrum</i> 101.                           | <i>Ellis</i> 185, 187.                          |
| <i>Björnståhl</i> 106, 150, 151, 158, 159     | <i>Estrup</i> 132.                              |
| <i>Bodfors</i> 30, 35.                        | <i>Eucken</i> 165, 169, 170.                    |
| <i>Boltzmann</i> 109, 115.                    | <i>Faraday</i> 6, 7, 8, 138.                    |
| <i>Börjeson</i> 31, 32, 34, 35, 72, 123, 141, | <i>Faxén</i> 125.                               |
| 232.  | <i>Fischmann</i> 52.                            |
| <i>Brace</i> 158.                             | <i>Freundlich</i> 41, 56, 115, 156, 158, 163,   |
| <i>Brann</i> 42.                              | 167, 168, 170, 181, 190, 194, 207,              |
| <i>Bredig</i> 26                              | 208, 209, 221, 223, 231, 233, 237,              |
| <i>Brodhun</i> 156.                           | 238, 239.                                       |
| <i>Brossa</i> 225.                            | <i>Fröhlich</i> 30, 35.                         |
| <i>Brown</i> 8, 94, 95.                       | <i>Fürth</i> 109.                               |
| <i>Burton</i> 93, 94, 181                     | <i>Galecki</i> 211.                             |
| <i>Buxton</i> 208.                            | <i>Gans</i> 158.                                |
| <i>Carbonelle</i> 96.                         | <i>Garnett</i> 155                              |
| <i>Chaudesaigues</i> 101, 102                 | <i>Gibbs</i> 165.                               |
| <i>Chiari</i> 306.                            | <i>Gouy</i> 191, 192.                           |
| <i>Chick</i> 227.                             | <i>Graham</i> 4, 5, 10, 73, 74, 76, 239.        |
| <i>Clark</i> 69.                              | <i>Gustaver</i> 169.                            |
| <i>Clayton</i> 17.                            | <i>Hamburger</i> 19.                            |
| <i>Constantin</i> 111, 134.                   | <i>Hartl</i> 48.                                |
| <i>Cotton</i> 119.                            | <i>Hatschek</i> 205.                            |
| <i>Couette</i> 205                            | <i>Hedges</i> 93                                |

- Helmholtz* 177, 180.  
*Henri* 100.  
*Herzog* 145, 240.  
*Heubner* 226.  
*von Hevesy* 192.  
*Heyer* 111.  
*Hiege* 49.  
*Higson* 63.  
*Hildebrand* 80.  
*Hofmeister* 234.  
*Holmes* 253.  
*Hübner* 203.  
*Hull* 150.  
*Inoué* 104, 105, 106. .  
*Jacobs* 226.  
*Jentsch* 120.  
*Jette* 183.  
*Julius* 146.  
*Kasperowicz* 21.  
*Katz* 232.  
*Kawalki* 86.  
*Kennedy* 16.  
*Kenrich* 75.  
*Köhler* 231.  
*Kohlschütter* 14, 24, 25, 51.  
*Kraemer* 36, 231, 237.  
*Kröger* 80.  
*Kruyt* 172, 216.  
*Kühn* 74.  
*Kuntz* 203.  
*Kuzel* 15.  
*Langelius* 170.  
*Langevin* 96, 98.  
*Langmuir* 165, 166, 167, 168, 169, 170.  
*Lea* 52, 107.  
*Leick* 239.  
*Leitz* 120.  
*Liesegang* 241.  
*Lindeman* 124, 217.  
*Linder* 7, 72.  
*Loeb* 201, 202, 203, 205, 234, 240.  
*Lorentz* 96, 108, 125.  
*Lorenz* 58, 60.  
*Lottermoser* 74.  
*Lowitz* 162.  
*Lüppo-Cramer* 52.  
*Lummer* 156.  
*Mac Bain* 193.  
*Macquer* 4.  
*Malfitano* 78.  
*Marc* 42, 163.  
*Martin, C. J.* 75, 227.  
*Martin, W. H.* 227.  
*Maxwell* 155.  
*Mecklenburg* 156, 223.  
*Michaelis* 171, 182, 195, 196, 197, 198.  
*Mie* 154, 156.  
*Millikan* 87, 113.  
*Milner* 212.  
*Mouton* 119.  
*Mündler* 198.  
*Naumoff* 48.  
*Nichols* 126.  
*Noll* 24.  
*Nordensön* 45, 49, 50, 53, 193, 217.  
*Nordlund* 17, 25, 31, 107, 108, 141, 241.  
*Odén* 52, 55, 56, 57, 71, 79, 80, 138, 141, 142, 169, 170, 171, 204, 205, 208, 218, 219, 221, 222, 223, 226.  
*Osaka* 170.  
*Ostwald, Wa.* 58.  
*Ostwald, Wi.* 40, 82.  
*Ostwald, Wo.* 9, 44, 198.  
*Paal* 54, 74.  
*Paneth* 168.  
*Pauli* 204, 224.  
*Perrin* 81, 89, 90, 91, 94, 101, 102, 103, 177.  
*Picton* 7, 72.  
*Phlblad* 15, 154.  
*Plauson* 16, 17.  
*Poiseuille* 149.  
*Polányi* 165, 169, 170.  
*Polotszky* 145, 240.  
*Pope* 31, 38.  
*Porter* 93, 94.  
*Posnjak* 233.  
*Powis* 206, 207.  
*Procter* 201, 202, 234.  
*Quincke* 8.  
*Rayleigh* 154.  
*Regener* 12, 121, 148.  
*Reinders* 43.

*Reitstotter* 47, 211, 213, 225, 226  
*Reuss* 176, 177.  
*Richter* 62.  
*Runde* 126, 134, 135, 142, 144, 152  
     154, 156, 174  
*Rohloff* 236.  
*Rona* 171, 181.  
*Saxén* 180.  
*Scheele* 162  
*Scheffer* 86.  
*Scherrer* 150, 151.  
*Schlösing* 9.  
*Schmidt* 163, 164.  
*Scholz* 56, 209, 223, 227.  
*Schoop* 21.  
*Schryver* 231.  
*Schulze* 9. ^  
*Scott* 183, 185.  
*Seddig* 100.  
*Seifriz* 237.  
*Selmi* 5.  
*Sheppard* 62, 205  
*Shinjo* 236.  
*Siedentopf* 7, 59, 82, 83, 96, 107, 116,  
     117, 119, 120, 122  
*Siegbahn* 136.  
*Silberstein* 69.  
*Slade* 63.  
*Smoluchowski* 83, 88, 96, 97, 98, 100,  
     109, 111, 113, 114, 177, 180, 186,  
     189, 192, 194, 204, 212, 214, 216  
*Sørensen* 76, 145, 202.  
*Stefan* 85.  
*Stokes* 124, 125, 135, 139.  
*Strutt* 140, 154

*Svedberg* 11, 26, 27, 30, 44, 45, 49, 53,  
     61, 63, 64, 65, 74, 86, 98, 104,  
     105, 107, 110, 111, 124, 132, 133,  
     142, 151, 152, 173, 174, 183, 185,  
     186, 216, 217, 222.  
*Tammann* 39, 41, 51.  
*Teague* 208.  
*Thirion* 96.  
*Thomson, J. J.* 22.  
*Thomson, W.* 20.  
*Toy* 69.  
*Traube* 231.  
*Trivelli* 62.  
*Tyndall* 6, 7, 39. ^  
*Van Arkel* 216.  
*Van Bemmelen* 234, 235.  
*Vanno* 48.  
*Von Vegesack* 145  
*Walton* 42.  
*Wegelin* 79.  
*Von Weimarn* 14, 15 16, 44  
*Westgren* 81, 87, 90, 91, 92, 93, 110,  
     111, 113, 123, 147.  
*Wiener* 95, 148, 213, 214, 215, 219.  
*Wilson, J. A.* 201, 202, 234  
*Wilson, C. T.* 22.  
*Windisch* 225.  
*Wolski* 75.  
*Zeiss* 119, 120, 121  
*Ziegler* 240.  
*Zocher* 157.  
*Zsigmondy* 7, 19, 34, 47, 48, 49, 50,  
     71, 77, 82, 83, 84 86, 96, 116, 117,  
     118, 122, 123, 151, 203, 211, 212,  
     214, 226, 235.

## Sachregister.

- Absolutes Potential 194. •  
 Adiabatische Ausdehnung 22.  
 Adsorption 161, u. f. •  
     *Eucken-Polányi*, Theorie 169, 170.  
     Formel 163.  
     *Gibbs'* Theorie 165.  
     Kräfte, wirkende 162.  
     *Langmuirs* Theorie 165 u. f  
     des Dispersionsmittels 172  
     von Elektrolyten 170, 207.  
     von Essigsäure an Holzkohle 163,  
         164.  
     von Ionen 170, 171.  
     von Stickstoff an Glimmer 168.  
 Aether als Dispersionsmittel 37, 38,  
     124, 216, 231.  
 Agglutination 225.  
 Agglutinine 225.  
 Aggregation 9, 71.  
 Albumin 5, 184, 202, 224 u. f.  
 Alkalimetalle, Zerstäubung 37, 38  
 Alkalisalzenzosole 79.  
 Alkogeel 10.  
 Alkohol als Flockungsmittel 224  
 Alkosole 10, 34.  
 Alphastrahlen, photographische Wir-  
     kung 63, 64.  
 Amphotere Elektrolyte 195 u. f.  
 Amylnitrit, Nebel von 39.  
 Anilinblausol 15. 158  
 Anioneneffekt bei Gelbildung 231.  
 Anormale Osmose 240.  
 Antagonistische Ionenwirkung 210,  
     221.  
 Antitoxine 225.  
 Apertur, des Mikroskops 116, 118  
 Apol 41.  
 Arsensulfidsole 5, 7.  
 Bildung 72.  
     Gestalt der Teilchen 158  
     Größe der Teilchen 73.  
     Koagulation 210.  
     Peptisation 216.  
 Aurum potabile 4.  
 Avogadro'sche Zahl 87, 91, 92, 101  
     102, 104, 112.  
 Bakterien 225.  
 Bariumsulfatsol 71, 141.  
 Benzophenon 41.  
 Benzopurpurin 158.  
 Beobachtungskammer am Ultramikro-  
     skop 121, 122.  
 Berlinerblau 5.  
 Betastrahlen, photographische Wir-  
     kung 64, 65.  
     Koagulation durch 217.  
 Betol 39  
 Blaues Steinsalz 95  
 Bleichlorid 58.  
 Bleisotope 168, 169.  
 Bleisuperoxyd 224.  
 Blutplasma 225  
 Brenzkatechin 41.  
 Brownsche Bewegung 94 u. f., 148.  
     Drehende 95, 103.  
     Fortschreitende 95.  
     Fundamentalformel 96.  
     Geschichte 94 u. f.  
     Photographierung 100, 107, 108  
     Verteilung der Verschiebungen 103.  
     Zeitgesetz 105

- Cadmiumsole 31 u. f., 124, 232.
- Cadmiumspiegel 19, 20.
- Chemische Reaktionen in Gelen 240, 241.
- Chinolingelb 42.
- Chloralhydrat 231
- Chloroform 231.
- Chromatgel 241.
  
- Dampfdruck kleiner Tropfen 21 u. f.
- Denaturierung von Eiweiß 226.
- Destilliertes Wasser 48, 75. •
- Dextrin 226
- Dialyse 5, 76, 79
- Dichte der Teilchen 175. •
- Diffusion 5, 85 u. f., 135, 145 u. f., 238. •
- Messung der 85° u. f. •
- Konstante der 97.
- Kurven der 130.
- Disperse Phase 9, 10.
- „ Systeme 9, 10.
- Dispersion in Gasen 12.
- „ „ Flüssigkeiten 14.
- Dispersionsgrad 12.
- Dispersionsmittel, Adsorption des 172 u. f.
- Dissoziation, Solbildung durch 58 u. f.
- Donnansches Gleichgewicht 198 u. f.
- Doppelbrechung in Solen 106, 158.
- Doppelschicht 177.
- Doppelte Umsetzung, Bildung von Solen durch 71 u. f.
- Dunkelfeldkondensor 106, 119.
  
- Edelgase, Adsorption 162.
- Einschichtplatte 61 u. f.
- Eisenoxydsol 44, 73.
- Eisenzahl 225.
- Eispentanosol 44.
- Eiweißdenaturierung 227.
- Elastizität der Gele 236 u. f
- Makromeßmethoden 236, 237.
- Mikromeßmethoden 237, 238.
- Elektrodialyse 79.
- Elektrokinetische Erscheinungen 176, 177
- Elektrokinetisches Potential 190, 194, 203, 207, 208.
- Elektrolyse, Bildung von Solen durch 53.
- Elektrolyte s. Ionen.
- Emulsierung 17.
- von Quecksilber 17, 18
- Emulsionsmittel 17.
- Endosmose 180.
- Endosmotischer Druck 178
- Endosmotische Ströme 177.
- Entwickelbare Keime, photographische 65 u. f.
- Bildung durch Alphastrahlen 66.
- Essigsäure, Adsorption 163, 164
- Euglobuline 224, 226
  
- Ferrocitrat 52.
- Ferrocyanide, hemmende Wirkung 49.
- Fettsäureionen 193.
- Flockung 9, 206 u. f.
- fraktionierte 219, 222.
- Freundlichs* Theorie 207.
- gegenseitige 210, 225.
- Geschwindigkeit 211.
- Gleichgewicht 221 u. f
- langsame 211, 214.
- rasche 211, 214
- sensibilisierte 225.
- Smoluchowskis* Theorie 212.
- Temperatureinfluß 116.
- unregelmäßige Reihen 208.
- wiederholte 218.
- und Adsorption 207.
- Wirkung von Alkohol 224.
- Wirkung von Betastrahlen 217
- Wirkung von Elektrolyten 219, 220, 221.
- Wirkung von Elektrolytgemischen 209, 210, 221.
- Wirkung von Ionen 9, 209, 210, 211, 215, 221.
- Wirkung von Röntgenstrahlen 217
- Wirkung von ultraviolettem Licht 217.
- Wirkungsradius 212 213.

- Fluktuationen 109 u. f.  
     durchschnittliche Dauer 113.  
     Geschwindigkeit 111, 112  
     und Kompressibilität 110, 111.  
     Wiederkehrzeit 114, 115.  
 Fluoreszenzphotographie 146, 183  
 Formaldehyd 47, 48.  
  
 Gammastrahlen, photographische Wirkung 65  
 Gasionen als Kondensationskerne 23.  
 Gelatine 173, 202, 205, 226, 232 u. f.  
     237 u. f.  
 Gelatinierung 229 u. f. •  
     Geschwindigkeit 230.  
     Hysterese 230.  
     Ionenwirkung 230, 231.  
 Gele 228 u. f.  
     Chemische Reaktionen in 240, 241.  
     Diffusion in 239, 240.  
     Elastizität 236 u. f.  
     Gefüge 229.  
     Innere Reibung 229, 230.  
     Quellung 232 u. f.  
 Gestalt der Teilchen 105, 157, 158.  
 Glas, elektrokinetisches Potential 190, 194.  
 Glimmer, Adsorption an 166 u. f.  
 Globuline 224, 226.  
 Goldchlorwasserstoffsäure 45 u. f.  
 Goldrubinglas 7, 50.  
 Goldsole  
     Bewegung der Teilchen 105.  
     Bildung der Teilchen 45 u. f.  
     Blaue und rote 157, 211, 226.  
     Diffusion 86, 87.  
     Doppelbrechung 160  
     Farbenumschlag 211, 226  
     Fluktuationen 110, 111, 112, 113.  
     Gestalt der Teilchen 105, 158.  
     Größe der Teilchen 34, 86, 147, 148.  
     Lichtabsorption 28, 153, 154.  
     Sedimentationsgleichgewicht 91.  
 Goldtinktur 4, 6.  
 Goldzahl 226.  
 Gummi arabicum 126.  
 Gummigut 90, 93, 101, 102, 132  
  
 Hamoglobin 203, 226.  
 Hochfrequenzlichtbogen 30 u. f.  
 Holzkohle 162, 163, 164, 169, 171.  
 Hydratation 173, 205.  
 Hydrogel, Hydrosol 10.  
 Hydrolyse, Bildung von Gelen durch 73.  
 Hydrophile, hydrophobe Sole 206 u. f.  
     Verwandlung ineinander 223, 227.  
 Hypsometrisches Gesetz 88.  
 Hysterese bei der Sol-Gel-Umwandlung 230.  
     bei der Quellung 234.  
  
 Isoamylalkohol 231.  
 Isobutylalkohol 231.  
 Isoelektrischer Punkt 195 u. f., 217, 224, 227, 234.  
 Isotope, Adsorption von 168, 169  
  
 Kaliumcitrat 17.  
 Kaliumpermanganat 14.  
 Kaliumsulfat 42.  
 Kardioidultramikroskop 116, 120, 187.  
 Kasein 5, 226.  
 Kataphorese 8, 176, 179 u. f.  
     Formeln 180, 186.  
     Messung durch Fluoreszenzphotographie 183.  
     Messung im Ultramikroskop 185.  
 Kautschuksol 100.  
 Keime, entwickelbare 66 u. f.  
 Keimmethode zur Größenbestimmung der Teilchen 47, 52, 123.  
 Keimwirkung bei Kristallisation 39 u. f.  
 Keimwirkung bei Tropfenbildung 39 u. f.  
 Kernbildungsgeschwindigkeit 41  
     s. auch Keim.  
 Kieselsäuregel 234 u. f.  
 Kieselsäuremembran 80  
 Kieselsäuresol 79, 223.  
 Kinetische Theorie 82 u. f.  
 Kolloidmembran 77 u. f., 202.  
 Kolloidmühle 15.

## Kondensation

- in Flüssigkeiten 39 u. f.
- im Vakuum und in Gasen 18 u. f.
- Volumen- und Flächen- 43.
- von Metalledämpfen 19, 24, 25.
- von Wasser 22 u. f.

## Kristallisation 39 u. f.

- Geschwindigkeit 40 u. f.
- Wirkung von Fremdstoffen 93.
- Kupfersol 54.

## Ladung der Teilchen 192, 204.

## Legierungen, Zerstäubung 32.

## Leitfähigkeit der Sole 192.

## Leitfähigkeit von Seifenlösungen 193.

## Lichtabsorption 28, 134, 151 u. f.

- und Teilchenradius 153, 154, 155.

## Lichtbogen, elektrischer 26 u. f.

- eingeschlossener 26, 27, 28
- freier 26, 27, 28.

## Gleichstrom- 26, 27, 28.

## Hochfrequenz- 30

## Niederfrequenz- 29.

## Wechselstrom- 29.

## Lichtzerstreuung 6, 156, 157.

- in strömenden Solen 157.

*Liesegangsche Ringe* 241.

## Lithiumsalze 221

## Löslichkeit kleiner Teilchen 40.

## Luftreinigung 13.

## Lyophile Sole 206

## Lyophobe Sole 206

## Lysalbinsäure 54

## Magnesiumspiegel 16

## Magnesiumarseniatgel 231.

## Mahlverfahren 15.

## Mastix 101, 102, 103.

## Membranen 77, 240

## Membrangleichgewicht 198 u. f.

## Membranpotential 203

## Metallspiegel 19, 26 u. f.

## Metallzerstäubung 13 u. f.

- im Lichtbogen 26 u. f

## Methylenblau 43.

## Mikroskop. Theorie des 116

## Milch 132.

## Milchsaft von Chelidonium 132

## Mizelle 161.

## Monodisperse Sole 220.

## Morphinon 208.

## Narkotische Wirkung 231.

## Natriumaurat 48.

## Natriumchlorid, Adsorption 169.

## Nickelcarbonyl 58.

## Nickelsole 58.

## Oberflächenkondensation 43.

## Organosole 74, 75, 123, 216.

## Osmometer 135.

## Osmose 198 u. f.

- anormale 240.

## Osmotischer Druck 84, 144, 202

## Oszillatorischer Lichtbogen 31, 32.

Oxydation. Bildung von Solen durch  
54 u. f.

## Oxydsole 73, 74

## Palmitinsäure 44

## Paraboloidkondensor 119, 120.

## Paraglobuline 226

## Pentanosol 44.

## Pentathionsäure 56.

## Peptisation 15, 216.

## Phasengrenzkraft 194.

## Phenol 44.

## Phosphor, Kristallisation 41.

## Photographischer Prozeß 60 u. f.

- Einschichtplatte 61.

## Entwickelbare Keime 66

Statistische Untersuchungsmethode  
63 u. f.

## Theorie 69, 70.

Wirkung von Alphastrahlen 63,  
64, 66.Wirkung von Beta- und Gamma-  
strahlen 64, 65.

## Wirkung von Licht 65, 68

## Wirkung von Röntgenstrahlen 65

## Pikrinsäure 169

## Piperin 39.

## Piperonal 41.



- Platinsol 99, 123, 209, 216.  
 Platinzerstäubung 33, 34.  
 Ponceau 169.  
 Primäre und sekundäre Teilchen 12.  
 Protalbinsäure 54.  
 Proteine 145 u. f., 182, 197, 202, 203,  
     224 u. f., 234.  
  
 Quecksilberemulsionen 17, 26, 30,  
     107.  
 Quellung 198 u. f., 232 u. f.  
 Quellungsdruck 233.  
  
 Radioaktive Bleiisotope. 168, 169.  
 Radiumemanation 45.  
 Reduktion, Bildung von Solen durch,  
     45 u. f.  
 Reinigung der Sole 74 u. f.  
 Röntgenstrahlen  
     Diagramme 150.  
     flockende Wirkung 217.  
     photographische Wirkung 65.  
 Rubinglas 7.  
  
 Salizylien 208.  
 Salol 41.  
 Salzwirkung vgl. Ionen.  
 Sauerstoff, Adsorption 166.  
 Schliereneffekt 157.  
 Schutzkolloide 226.  
 Schwefelalkosol 14.  
 Schwefelkoagulum 169.  
 Schwefelsole 15, 54 u. f., 75, 155, 180,  
     204, 218 u. f., 227.  
 Sedimentation in engen Räumen 108,  
     125.  
 Sedimentationsgeschwindigkeit 124 u. f.  
 Sedimentationsgleichgewicht 87 u. f.,  
     131, 147.  
 Sedimentationskurven 136.  
 Sedimentationswage 139.  
     mit selbsttätiger Aufzeichnung 142.  
 Seifenlösungen 193.  
 Sekundäre Teilchen 12.  
 Selenol 91, 155, 216.  
 Sensibilisierung von Proteinen 225.  
 Serum 225.  
  
 Silberchlorid, Kristallisation 43.  
 Silberchromatringe 241.  
 Silberhaloide 60 u. f., 74.  
 Silberlösungen, Elektrolyse 53.  
 Silberreduktion 51 u. f.  
 Silbersole 52, 106, 158, 217.  
     Bildung durch ultraviolettes Licht  
         53.  
 Silberspiegel 20, 51, 52.  
 Silberzerstäubung 26 u. f.  
 Spaltultramikroskop 116, 120, 121,  
     186.  
 Steinsalz, blaues 59.  
 Stickstoff, Adsorption 168.  
 Stokes' Gesetz 124.  
 Strömungspotential 176, 180 u. f.  
 Sulfidsole 123.  
  
 Teilchengröße, Messung 122, 123.  
     durch Lichtabsorption 154.  
     mittels der Ultrazentrifuge 129 u. f.  
 Tellursol 15.  
 Tetanusserum 225.  
 Thiosulfate 56.  
 Ton 141.  
 Totalreflektion im Dunkelfeldkonden-  
     sor 119.  
 Toxine 225.  
 Tropfenbildung 20 u. f.  
  
 Uebersättigungszahl 24.  
 Ultrafiltration 78, 79, 149.  
 Ultramikroskop 7, 8, 115 u. f.  
 Ultrazentrifuge 126 u. f., 134, 174,  
     175.  
     Photographierung während der Be-  
         wegung 129, 136.  
 Ultraviolettes Licht, Bildung von  
     Silbersolen durch 53.  
     flockende Wirkung 217.  
     Reduktion durch 49.  
 Umkehrbare und nicht umkehrbare  
     Vorgänge 114.  
 Umsetzung, doppelte 71 u. f.  
  
 Verteilungskurve der Teilchengröße  
     12, 132 u. f.

- Viskosimeter 205.  
 Viskosität der Sole 203 u. f.  
 Viskosität der Gele 229 u. f.  
 Volumkondensation 43.  
 Vulkanische Aschen 14.
- Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle 41.
- Wanderungspotential 176.
- Wandung, Einfluß auf Sedimentation 108, 125.
- Wasser, destilliertes 48, 75.  
     Einfluß auf Flockungsgeschwindigkeit 217.
- Kristallisation 41.
- Wasserstoffionen  
     Wirkung auf Peptisarien 224.  
     Wirkung auf Quellung 234.  
     Wirkung auf Teilchenpotential 197 u. f.
- Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel 45 u. f.
- Wechselstromlichtbogen 29 u. f.
- Wechselstrommethode zur Messung der Kataphorese 187 u. f.
- Wiederkehrzeit der Fluktuationen 113.
- Wismut, Zerstäubung 33.
- Wolfram, Zerstäubung 15, 19.
- Zentrifugieren von Solen 76, 126 u. f., 147, 174, 175.
- Zerfall des Teilchens 243.
- Zerstäuber für Flüssigkeiten 12, 13.
- Zerstäubung der Metalle 13, 26 u. f.
- Zink, Kondensation des Dampfes 25  
     Zerstäubung 33, 34.
- Zinn, Zerstäubung 33, 34.
- Zinnobersol 100.
- Zinnsäuresol 223.
- Ziträte 49.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.  
LEIPZIG, MARKGRAFENSTR. 4

---

## Zuckerchemie

von Dr. HANS PRINGSHEIM  
a. o. Professor a. d. Univ. Berlin  
unter Mitwirkung von  
Dr. JESAJA LEIBOWITZ

XII u. 322 Seiten mit zahlreichen Tabellen. 1925. Preis: geh. M. 16.—, geb. M. 18.—

---

## Theorie und Praxis der Maßanalyse

Von ALEXANDER CLASSEN  
Direktor des anorgan. u. elektrochem. Laboratoriums der Techn. Hochschule zu Aachen  
722 Seiten mit 46 Abbildungen. Geh. M. 13.—, geb. M. 15.—

Die reichhaltigen Literaturangaben machen das Buch zu einem sehr willkommenen Nachschlagewerk. Man darf das Classensche Buch entschieden als eines der besten Spezialwerke über Maßanalyse bezeichnen. *Dinglers polytechn. Journal.*

---

## Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung

Von  
Dr. H. v. EULER und Dr. P. LINDNER  
Prof. a. d. Univ. Stockholm Prof. a. Inst. f. Gärungsgew., Berlin

X u. 350 Seiten mit 2 Tafeln u. 16 Abb. Geh. M. 12.—, geb. M. 14.—

... Es sei daher das Werk, das vom Verleger bestens ausgestattet wurde, allen denen aufs ansehnlichste empfohlen, welche der Hefe und den Vorgängen bei der alkoholischen Gärung theoretisches und praktisches Interesse entgegenbringen. *Deutsche Spirituosen-Zeitung.*

---

## Die Chemie und das moderne Leben

Von SVANTE ARRHENIUS  
XII u. 373 Seiten mit 20 Abbildungen im Text. 1922. Geh. M. 8.—, geb. M. 9.—  
Wer die große Bedeutung der wissenschaftlichen Errungenschaften der Chemie für das moderne Leben noch nicht erfaßt hat oder wer sich im Einzelnen darüber belehren will, der sichere sich das Kunstwerk von Svante Arrhenius.

Berichte der Deutschen Pharm. Ges. Bd. 329.  
Es gehört die Meisterschaft des Autors dazu, in so knapper Form so viel Sachliches zu sagen, ohne jemals aus dem bestrickenden Plaudertone in eine ermüdende Anfechtung zu verfallen. *Zeitschrift für angew. Chemie.* 36 J. 1923. Nr. 11

---

## Vorlesungen über die Geschichte der Chemie

Von Prof. Dr. RICHARD MEYER  
VIII und 467 Seiten. 1922. Geh. M. 12.—, geb. M. 15.—

Das Werk R. Meyers wird viele für die Geschichte der Chemie begeistern und damit deren Kenntnis weiter verbreiten. Dieses in jeder Beziehung hervorragende Werk ist ein Führer für die Studierenden und jungen Chemiker. *Chemiker-Zeitung.*

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

LEIPZIG, MARKGRAFENSTR. 4

## Die Dekadenz der Arbeit

Von THE SVEDBERG

VIII und 160 Seiten mit 14 Abbildungen. 1923. Brosch. M. 5.—, geb. M. 6.—  
Die einzelnen Kapitel behandeln: 1. Die Dekadenz der Arbeit, 2. die Kälte, 3. Moleküle und Atome, 4. Berzelius' Grundstoffe und die Radioelemente, 5. moderne Transmutationsversuche, 6. Zeit, Raum und Bewegung, 7. kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, 8. die Kolloide und 9. Lichtreaktionen. Das Werk gehört unbestreitbar zu den interessantesten und wertvollsten Erscheinungen. Die Ausstattung ist hervorragend, die Übersetzung ausgezeichnet. Ich wünsche, das Buch läge auf dem Weihnachtstisch eines jeden Chemikers.  
Chemiker-Zeitung.

## Die Existenz der Moleküle

Von THE SVEDBERG

VIII und 243 Seiten. Mit 4 Tafeln und 76 Abbildungen im Text  
Geheftet M. 9.—, gebunden M. 11.50

## Die Materie

Von THE SVEDBERG

162 Seiten mit 15 Abb. Geheftet M. 6.50, gebunden M. 7.50

## Kapillarchemie

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von Prof. Dr. HERBERT FREUNDLICH

Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für Elektrochemie und physikalische Chemie

Von diesem Werk liegt bereits die dritte Auflage vor

XV und 1225 Seiten. 1923. Geh. M. 36.—, geb. M. 40.—

Das Buch ist alles in allem eines der Meisterwerke unserer Wissenschaft.

Kolloid-Zeitschrift. XXXII. 1.

Ganz aus einem Guß und von Anfang bis zu Ende der Ausdruck einer Persönlichkeit. Dieses Buch wird wohl auf lange Zeit eine Quelle der Anregung für alle bilden, die sich der Kolloidchemie zuwenden. Zeitschrift für physikalische Chemie. Bd. 103. 5/6.  
Die Neuauflage der Freundlich'schen Kapillarchemie verdient als eine der wichtigsten Neuerscheinungen des chemischen Büchermarktes die Aufmerksamkeit aller Fachgenossen. Zeitschrift der deutschen Öl- u. Fettindustrie. 1922. Heft 41.

Wer es als Nachschlagebuch in die Hand nimmt, dem wird es zum Lesebuch — denn wo man's packt, da ist es interessant. Die Naturwissenschaften. 1923. Heft 14.

## Grundzüge der Kolloidlehre

Von Prof. Dr. H. FREUNDLICH

Mitglied des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie

157 Seiten mit 27 Figuren. 1924. Kart. M. 6.—

Der Meister des klassischen Werkes „Kapillarchemie“ unternimmt es, in dem vorliegenden Buche unter Verzicht auf mathematische Ableitungen das gesamte Material von Tatsachen und Anschauungen auf knappstem Raum darzustellen. Das Buch, ungemein inhaltsreich und anregend, in klarer und gedrängtester Form geschrieben, wird jeden Biologen für eindringlichere Studien an Hand des grösseren Werkes gewinnen. Klinische Wochenschrift 3. Jhrg. Nr. 42.

The book is up-to-date in spite of its small size. Technical applications are introduced to illustrate the general theme and not relegated to an appendix as is frequently done, and the students of medicine or technology for whom the volume is specially intended will find innumerable points of contact with their own sciences brought out in its pages. Chemistry and Industry Review 1924

## Grundriß der physikalischen Chemie

Von Dr. A. EUCKEN

Professor an der Technischen Hochschule zu Breslau

XII und 505 Seiten mit 1 Tafel. 2. Aufl. 1924. Geh. M. 12.—, geb. 15.—

... Lehrbücher sind Marksteine in der Geschichte einer Wissenschaft ... ich stehe nicht an, dieses Werk in diese Gruppe einzureihen und in dem neuen Grundriß ein Ereignis zu begrüßen.  
Naturwissenschaften. 1922. Heft 50.

... Das Euckensche Buch ist als eine wesentliche Bereicherung der physikalisch-chemischen Fachliteratur zu begrüßen.  
Zeitschrift f. angew. Chemie 1923. Nr. 37/38.

Das Buch von Eucken bietet jedem, der sich für die heutige Wissenschaft vom Stoff interessiert, die einzige und bisher unbehrte Möglichkeit, sich über alle Fragen schnell und zuverlässig zu unterrichten.  
Zeitschrift f. Metallkunde 1924. Nr. 6.

---

## Kolloidforschung in Einzeldarstellungen

unter Mitwirkung von

H. AMBRONN-Jena, W. BACHMANN-Hannover, M. BILTZ-Berlin-Dahlem,  
P. DEBYE-Zürich, K. FAJANS-München, H. FREUNDLICH-Berlin-  
Lichterfelde, FR. HABER-Berlin-Dahlem, E. HÜCKEL-Zürich, W. HÜCKEL-  
Göttingen, G. JANDER-Göttingen, E. JOËL-Berlin, P. KARRER-Zürich,  
R. LORENZ-Frankfurt a. M., A. LOTTERMOSER-Dresden, SVEN  
ODÉN-Stockholm, A. DE GREGORIO ROCASOLANO-Zaragoza,  
P. SCHERRER-Zürich, S. P. L. SÖRENSEN-Kopenhagen, P. A. THIESSEN-  
Göttingen, G. WIEGNER-Zürich, R. WINTGEN-Köln

und anderen Mitarbeitern

Herausgegeben von

RICHARD ZSIGMONDY

In Vorbereitung:

ZSIGMONDY-THIESSEN:

Das kolloide Gold

E. JOËL:

Das kolloide Gold in Biologie und Medizin

P. KARRER:

Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate

Ein Lehrbuch der Stärke-Glycogen- und Zellulosechemie nebst  
ihren Derivaten.

---